

УДК: 544.228  
ГРНТИ: 31.15.19  
ИНВ. №

<b>ПРИНЯТО:</b>	<b>УТВЕРЖДЕНО:</b>
<b>Исполнитель</b> Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский государственный университет им. А.М. Горького"	<b>Государственный заказчик</b> <b>Министерство образования и науки Российской Федерации</b>
<b>Проректор по научной работе:</b> _____ / Иванов А.О. /	От имени Государственного заказчика _____ / _____ /

**о выполнении 2 этапа Государственного контракта  
№ П1684 от 21 сентября 2009 г. и Дополнении от 29 октября 2009 № 1,  
Дополнению от 02 апреля 2010 № 2**

<b>Исполнитель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Уральский государственный университет им. А.М. Горького"</b>	
<b>Программа (мероприятие): Федеральная целевая программ «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации мероприятия № 1.3.2 Проведение научных исследований целевыми аспирантами.</b>	
<b>Проект: Создание и функциональные характеристики композиционных керамических материалов на основе слоистых перовскитов для электрохимических устройств.</b>	
<b>Руководитель проекта:</b>	<div style="text-align: right;">_____ (подпись) / Морозова М.В./ ФИО</div>

**Екатеринбург  
2010 г.**

## **СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ**

**по Государственному контракту П1684 от 21 сентября 2009 и Дополнению № 1/П1684  
от 23 октября 2009 на выполнение поисковых научно-исследовательских работ для  
государственных нужд**

Организация-Исполнитель: Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский государственный университет им. А.М.Горького»

Руководитель темы:

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Морозова М.В.  
подпись, дата

Исполнители темы:

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Цветков Д.С.  
подпись, дата

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Русских О.В.  
подпись, дата

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Шафигина Р.Р.  
подпись, дата

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Михайловская З.А.  
подпись, дата

без ученой степени, без  
ученого звания

\_\_\_\_\_ Величко Е.В.  
подпись, дата

## РЕФЕРАТ

Отчет 99 с., 4 части, 61 рисунок, 34 таблицы, 83 источника литературы.

**Ключевые слова:** керамические материалы, композиционные материалы, ультрадисперсные порошки, перовскитоподобные оксидные материалы, слоистые перовскиты, функциональные свойства, электрохимические устройства.

В отчете представлены результаты исследований, выполненных по 2 этапу Государственного контракта № П1684 "Создание и функциональные характеристики композиционных керамических материалов на основе слоистых перовскитов для электрохимических устройств" (шифр "НК-374П") от 21 сентября 2009 по направлению "Создание и обработка композиционных керамических материалов" в рамках мероприятия 1.3.2 "Проведение научных исследований целевыми аспирантами.", мероприятия 1.3 "Проведение научных исследований молодыми учеными - кандидатами наук и целевыми аспирантами в научно-образовательных центрах", направления 1 "Стимулирование закрепления молодежи в сфере науки, образования и высоких технологий" федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы.

**Цель работы:** поиск и разработка методов получения новых ультрадисперсных сложнооксидных керамических материалов на основе слоистых перовскитов, обладающих высокой кислородно-ионной проводимостью; комплексное исследование взаимосвязи состава, методов получения, температурных и концентрационных областей устойчивости, структуры и свойств твердых растворов семейства BIMEVOX и композиционных керамических материалов на их основе.

Реализация поставленной цели достигалась путем решения следующих **задач**:

- Установление особенностей синтеза твердых растворов семейства BIMEVOX, отвечающих общей формуле  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Nb}, \text{Cr}$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{x/2}\text{M}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{MeM} = \text{CuTi}, \text{FeCr}, \text{FeNb}$  с использованием методов получения через жидкие прекурсоры, механохимической активации.
- Получение и структурная аттестация ультрадисперсных порошков соединений BIMEVOX, изучение областей гомогенности твердых растворов и областей существования различных кристаллических модификаций.
- Исследование устойчивости структуры и стабильности фаз в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода.

- Получение и аттестация керамических материалов BIMEVOX.
- Установление взаимосвязи состава, типа и условий методов синтеза, структурных особенностей и размерных характеристик с электропроводящими свойствами твердых растворов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{x/2}\text{M}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ . Выявление составов, наиболее перспективных с точки зрения использования в качестве компонентов электрохимических устройств.

**Объектами исследования** в проекте являются сложнооксидные фазы семейств перовскита, BIMEVOX общего состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-d}$  ( $\text{Me} = 3\text{-}5$  –зарядные металлы), а также другие перовскитоподобные соединения для композиционных керамических материалов.

#### **Методы:**

Кроме основного метода получения – твердофазного (керамического), как наиболее универсального, использованы методики получения материалов с использованием жидких прекурсоров, что позволяет достичь высокой химической однородности материала и возможности его получения в мелкодисперсном состоянии. Используются такие методы, как механоактивация, золь-гель метод, метод пиролиза полимерно-солевых композиций. Для аттестации сложнооксидных фаз и керамических материалов на их основе использован комплекс современных физико-химических методов, включающий рентгенофазовый анализ при различных термодинамических параметрах среды (температура, парциальное давление кислорода), полнопрофильный метод уточнения структуры по Ритвелду, дилатометрический, дифференциальный термический анализ, метод лазерной дифракции, методы оптической и сканирующей электронной микроскопии, локальный энергодисперсионный микроанализ, элементный анализ методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, объемный вариант сорбционного метода БЭТ, денситометрический анализ, импедансная спектроскопия.

#### **Инструментарий:**

1. Оборудование для синтеза и термообработки оксидных материалов (как на этапе 1). Аппаратура для проведения фазового и структурного анализа оксидных материалов: дифрактометр ДРОН-6 с высокотемпературной приставкой HDK-S1 (Edmund Buhler, Германия), дифрактометр D8 ADVANCE Bruker. Аппаратура для проведения химического анализа (анализатор элементного состава СПАРК-1М, атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo, Thermo Electron, США-Великобритания, атомно-абсорбционный спектрометр Solaar 6M Thermo Electron, исследовательский комплекс на базе ИК-Фурье спектрометра Nicolet 6700), синхронный

термоанализатор STA 409 Luxx (Netzsch, Германия). Приборы для аттестации порошков: лазерный анализатор распределения частиц по радиусам SALD-7101 (Япония), измеритель удельной поверхности Сорби-4 (ЗАО «МЕТА», г. Новосибирск), Автоматизированная сорбционная установка TriStar 3020 Micromeritics (США). Универсальный анализатор дисперсий наночастиц и растворов полимеров 90BI-Zeta Plus. Прибор для термомеханического анализа ТМА 202/1/G (NETZSCH), оптические микроскопы CX-41 и BX-51 (Olympus, Япония), синхронный термоанализатор STA 409 Luxx (Netzsch, Германия), DSC анализатор 409 PC Luxx, Netzsch интегрированный с квадрупольным масс-спектрометром STA 409 QMS 403 C Aëolos, Netzsch. Термовесы Pyris 1 TGA Perkin-Elmer (1600°C,  $a_{O_2} = 10^{-20} \dots 1$ ). Дилатометр DIL 402 C (Netzsch, Германия), атомно-силовой микроскоп Explorer (ThermoMicroscopes, CA, США).

2. Печи, пресс гидравлический РО 3, пресс-формы. Дифрактометр ДРОН-6 с высокотемпературной приставкой HDK-S1 (Edmund Buhler, Германия), дифрактометр D8 ADVANCE Bruker. Прибор для термомеханического анализа ТМА 202/1/G (NETZSCH), оптические микроскопы CX-41 и BX-51 (Olympus, Япония). Автоматизированная сорбционная установка TriStar 3020 Micromeritics (США). Термовесы Pyris 1 TGA Perkin-Elmer (1600°C,  $a_{O_2} = 10^{-20} \dots 1$ ). Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo, Thermo Electron, США-Великобритания, атомно-абсорбционный спектрометр Solaar 6M Thermo Electron, исследовательский комплекс на базе ИК-Фурье спектрометра Nicolet 6700. Дилатометр DIL 402 C (Netzsch, Германия), атомно-силовой микроскоп Explorer (ThermoMicroscopes, CA, США).

3. Оригинальные установки для измерения термических и барических зависимостей общей и ионной электропроводности, кислородной нестехиометрии, кислородной проницаемости, коэффициента Зеебека, термического и изотермического расширения. Электрохимический комплекс производства ООО «Элинс» (г.Черноголовка). Компьютеры, оснащенные математическими пакетами “Maple 9”, “Origin 7.5”, позволяющие проводить обработку полученных результатов и проведение теоретических расчетов.

4. Компьютеры уровня не ниже Intel Pentium IV. Лицензионное программное обеспечение. ГОСТ 15.101-98 «Система разработки и постановки продукции на производство. Порядок выполнения научно-исследовательских работ». ГОСТ 7.32-2001 «Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления». ГОСТ 15.101-98 «Система разработки и постановки продукции на производство. Порядок выполнения научно-исследовательских работ». ГОСТ 7.32-2001 «Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления».

### **Полученные результаты:**

1. Материалы теоретических и экспериментальных исследований, раскрывающие содержание работ по решению поставленных научно-исследовательских задач (объем 5.9 п.л.), включая:

- аналитический отчет о проведении теоретических и экспериментальных исследований;
- отчет по обобщению и оценке результатов исследований;
- модели, методы, программы и (или) алгоритмы, позволяющие увеличить объем знаний для более глубокого понимания изучаемого предмета исследования и пути применения новых явлений, механизмов или закономерностей;
- рекомендации по возможности использования результатов НИР в реальном секторе экономики.

2. Заключение экспертной комиссии по открытому опубликованию.

3. Копии не менее 1 статьи, опубликованной в журнале ВАК или зарубежном журнале с обязательной ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.

В ходе выполнения 2 этапа НИР в соответствии с разработанным планом проведения исследований исследованы функциональные характеристики композиционных керамических материалов на основе оксидных соединений BIMEVOX общего состава  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{-xMe}_x\text{O}_{11-\text{d}}$  ( $\text{Me} = 3\text{-}5$  –зарядные металлы) и других слоистых перовскитов в качестве компонент электрохимических устройств. Проведены обобщение и оценка результатов исследований. Выделены модели, методы, программы и алгоритмы, позволяющие увеличить объем знаний для более глубокого понимания изучаемого предмета исследования и пути применения новых явлений, механизмов или закономерностей. Выработаны рекомендации по возможности использования результатов НИР в реальном секторе экономики. Основные результаты опубликованы в статьях в зарубежном журнале и в журнале ВАК, со ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (2 публикации).

## СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВСПС – висмутсодержащие перовскитоподобные соединения;  
АФ – фазы Ауривиллиуса;  
BIMEVOX –  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ ;  
к.ч. – координационное число;  
РЗЭ – редкоземельный элемент;  
ПСК – полимерно-солевая композиция;  
ДТА – дифференциально-термический анализ;  
ТГА – термогравиметрический анализ;  
ДТГ – дифференциальная термогравиметрия;  
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия;  
РФА – рентгенофазовый анализ;  
Пр.гр. – пространственная группа симметрии;  
ФП – фазовый переход;  
СФГ – сферическая гармоника;  
БЭТ – метод Брунауэра-Эметта-Теллера;  
ПВС – поливиниловый спирт;  
ПВП – поливинилпирролидон;  
ЭДТА – этилендиаминтетраацетат натрия;  
АЭС с ИСП – атомно-эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой;  
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;  
РЭМ – рентгеновская электронная микроскопия;  
НЧ – низкочастотная часть;  
ВЧ – высокочастотная часть;  
МНК – метод наименьших квадратов;  
ЛКТР – линейный коэффициент термического расширения;  
YSZ, 3Y-TZP –  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированный  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ;  
рН – водородный показатель кислотности;  
 $x$  – мольная доля компонента;  
 $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\gamma'$  – структурные модификации BIMEVOX;  
 $T$  – температура, К;  
 $\Theta$  – угол скольжения рентгеновского луча относительно семейства плоскостей, град;  
 $a$ ,  $b$ ,  $c$  – параметры элементарной ячейки, Å;  
 $V$  – объем элементарной ячейки, Å<sup>3</sup>;  
 $\beta_h$  – размерный вклад в интегральную ширину рефлекса  $h$ ;

$d$  – межплоскостное расстояние, Å;  
 $\delta$  – индекс нестехиометрии кислорода;  
 $\sigma$  – общая электропроводность, Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>;  
 $g$  – центробежный фактор;  
 $f$  – частота тока, Гц;  
 $V_{\dot{O}}$  – вакансии кислорода;  
 $r$  – радиус таблетированного образца, см;  
 $R$  – омическое сопротивление, Ом;  
 $R_b$  – объемное сопротивление, Ом;  
 $R_{gb}$  – зернограничное сопротивление, Ом;  
 $I$  – электрический ток, А;  
 $C$  – электрическая емкость, Ф;  
 $L$  – электрическая индуктивность, Г;  
 $\alpha$  – коэффициент термического расширения;  
 $\rho$  – плотность твердого тела, г/м<sup>3</sup>;  
 $M$  – молекулярная масса, а.е.м.;  
 $Z$  – число формульных единиц;  
 $d$  – диаметр частиц, мкм;  
 $S_{уд.}$  – удельная площадь поверхности образца, м<sup>2</sup>/г;  
 $E_{акт.}$  – энергия активации проводимости;  
 $CPE$  – постоянный фазовый элемент;  
 $W$  – диффузионный элемент Варбурга;  
 $Z$  – импеданс, Ом;  
 $Re$  – действительная часть импеданса, Ом;  
 $Im$  – мнимая часть импеданса, Ом;  
 $\omega$  – угловая частота тока, рад/с.



## СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	7
ВВЕДЕНИЕ .....	11
<b>Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на I этапе ....</b>	<b>14</b>
<b>Проведение II этапа исследований по проблеме: «Создание и функциональные характеристики композиционных керамических материалов на основе слоистых перовскитов для электрохимических устройств».....</b>	<b>17</b>
<b>ГЛАВА 1. аналитический отчет о проведении теоретических и экспериментальных исследований .....</b>	<b>17</b>
1.1.1. Характеристика исходных веществ и методы синтеза .....	17
1.1.2. Твердофазный синтез сложных оксидов.....	17
1.1.3. Механохимический синтез сложных оксидов .....	17
1.1.4. Синтез сложных оксидов через жидкие прекурсоры.....	18
1.1.4.1. Метод пиролиза полимерно-солевых композиций .....	18
1.1.4.2. Метод соосаждения .....	18
1.1.4.3. Цитратно-нитратный метод синтеза.....	19
1.1.5. Рентгенофазовый анализ.....	19
1.1.6. Рентгенофазовый анализ при контролируемом парциальном давлении кислорода .....	20
1.1.7. Метод Ритвелда (полнопрофильный анализ) .....	21
1.1.8. Дилатометрический анализ .....	22
1.1.9. Дифференциальный термический анализ .....	22
1.1.10. Анализ распределения частиц по размерам методом лазерной дифракции.....	23
1.1.11. Определение размеров зерен, исследование морфологии поверхности методами оптической и сканирующей электронной микроскопии .....	24
1.1.12. Локальный энергодисперсионный микроанализ.....	24
1.1.13. Элементный анализ .....	25
1.1.14. Измерение удельной поверхности образцов по методу БЭТ .....	25
1.1.15. Подготовка образцов для исследования электропроводности.....	26
1.1.16. Денситометрический метод анализа.....	26
1.1.17. Определение объемной плотности образцов.....	27
1.1.18. Определение полной пористости образцов .....	27
1.1.19. Измерение общей электропроводности образцов .....	28
1.2.1. Особенности синтеза соединений семейства BIMEVOX.....	29
1.2.2. Структурные особенности BIMEVOX .....	37

1.2.3. Физико-химические характеристики порошков BIMEVOX .....	52
1.2.3.1. Структурные и размерные характеристики порошков при варьировании термодинамических параметров среды и условий получения.....	52
1.2.3.2. Термическая устойчивость образцов.....	64
1.2.4. Свойства керамики BIMEVOX .....	66
1.2.4.1. Аттестация керамики .....	66
1.2.4.2. Электропроводность керамики BIMEVOX.....	75
<b>ГЛАВА 2. Отчет по обобщению и оценке результатов исследований .....</b>	<b>86</b>
<b>ГЛАВА 3. Модели, методы, программы и алгоритмы, позволяющие увеличить объем знаний для более глубокого понимания изучаемого предмета исследования и пути применения новых явлений, механизмов или закономерностей.....</b>	<b>88</b>
<b>ГЛАВА 4. Рекомендации по возможности использования результатов проведенных НИР в реальном секторе экономики .....</b>	<b>90</b>
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>92</b>
<b>Список использованных источников .....</b>	<b>93</b>
<b>Приложение 1. Экспертное заключение о возможности опубликования статьи Буяновой Е.С., Емельяновой Ю.В., Морозовой М.В., Шафигиной Р.Р., Жуковского В.М. «Импедансная спектроскопия оксидной керамики общего состава <math>\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}</math>» (7 листов).....</b>	<b>100</b>
<b>Приложение 2. Копия статьи Буяновой Е.С., Емельяновой Ю.В., Морозовой М.В., Шафигиной Р.Р., Жуковского В.М. Импедансная спектроскопия оксидной керамики общего состава <math>\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}</math> // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 7. С. 1-7.....</b>	<b>101</b>
<b>Приложение 3. Экспертное заключение о возможности опубликования статьи Morozova M.V., Buyanova E.S., Emelyanova Ju.V., Zhukovskiy V.M., Petrova S.A. «Highconducting oxide ceramics BIMEVOX: synthesis, structure, properties» (5 листов).....</b>	<b>108</b>
<b>Приложение 4. Копия статьи Morozova M.V., Buyanova E.S., Emelyanova Ju.V., Zhukovskiy V.M., Petrova S.A. Highconducting oxide ceramics BIMEVOX: synthesis, structure, properties // Solid State Ionics. 2010. DOI: 10.1016/j.ssi.2010.04.020.....</b>	<b>109</b>

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной техники требует постоянного поиска новых материалов, обладающих комплексом разнообразных свойств. Исследовательские работы, направленные на выявление, получение и изучение таких соединений, активно ведутся во всем мире. В последнее время функциональные материалы на основе сложных оксидов со структурой перовскита и флюорита находят все большее применение в науке и технике благодаря возможностям варьирования их свойств в широком диапазоне с помощью целенаправленного допирования.

Сложнооксидные соединения успешно применяются в качестве твердых электролитов, материалов для сенсоров, кислородных мембран, катализаторов, катодов и анодов в твердооксидных топливных элементах. Наиболее востребованным и широко используемым кислородпроводящим материалом электрохимических устройств до сих пор остается стабилизированный диоксид циркония. Недостаток его применения – высокая рабочая температура, порядка 1270 К, что предъявляет серьезные требования к остальным компонентам устройств (материалу электродов, соединителей, газопроводов и т.п.). Дополнительные трудности возникают при обеспечении химической и механической совместимости.

Интерес к семейству сложных оксидов на основе ванадата висмута состава  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11} = \text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ , в котором ванадий частично замещен на другие 2-5 зарядные металлы (обозначаемого в мировой научной литературе аббревиатурой BIMEVOX), обусловлен, в первую очередь, высокой проводимостью этих материалов при умеренных температурах (проводимость при 773 К порядка  $10^{-3}$  См/см), а также практически полным отсутствием электронной и доминированием кислородно-ионной составляющей проводимости. Такие характеристики позволяют предполагать довольно широкие перспективы для практического применения материалов на основе BIMEVOX в качестве компонентов различных электрохимических устройств, например как чувствительного элемента кислородных сенсоров, активного материала кислородных насосов, твердого электролита топливных элементов и т.д. В связи с этим довольно активно ведется поиск оптимальных составов сложных оксидов, обладающих максимальным значением кислородной проводимости при как можно более низких температурах, исследуются составляющие переноса заряда во взаимосвязи со структурными характеристиками, морфологическими особенностями (размерами зерен порошка, пористостью, степенью спекания брикета). В мировой литературе на настоящий момент существуют различные подходы к объяснению механизма проводимости BIMEVOX, и взаимоисключающие данные по влиянию состава, условий получения, структуры, термодинамических параметров среды ( $T$ ,  $P_{\text{O}_2}$ ) на характер

и величину электропроводности. Однозначно установленным можно считать преимущественно кислородно-ионный характер переноса в данном классе материалов. Однако нет единого мнения о способе внедрения замещающего компонента, протяженности областей гомогенности твердых растворов различных составов, возможности образования и границах существования той или иной полиморфной модификации и их структурных особенностях. Немного встречается работ, посвященных особенностям синтеза BIMEVOX различными методами – рабочему интервалу температур, составу промежуточных и конечных продуктов.

Не уделялось особого внимания и уточнению кристаллической структуры твердых растворов семейства BIMEVOX различного состава. Не так много работ направлено на систематическое исследование термической устойчивости этих материалов.

Наиболее существенными проблемами для создания эффективно работающих электрохимических устройств до сих пор являются подбор материалов, обладающих химической и механической стойкостью, совместимостью и стабильностью, приемлемыми значениями ионной и/или электронной проводимости, разработка способов сочленения в виде газоплотных и пористых покрытий. В качестве мембран электрохимических устройств предлагаются преимущественно или смешанные кислород-ионные и электронные проводники.

Данный проект сосредоточен на комплексном изучении процессов получения и областей устойчивого существования соединений семейства BIMEVOX, установления и уточнения их структуры, аттестации соединений и исследовании электротранспортных характеристик материалов на основе BIMEVOX в зависимости от состава и температуры с использованием комплекса современных физико-химических методов.

На втором этапе работы **целью работы** является поиск и разработка методов получения новых ультрадисперсных сложнооксидных материалов на основе ванадата висмута  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , обладающих высокой кислородно-ионной проводимостью; комплексное исследование взаимосвязи состава, методов получения, температурных и концентрационных областей устойчивости, структуры и свойств твердых растворов семейства BIMEVOX и керамических материалов на их основе для использования в качестве компонент электрохимических устройств.

Реализация поставленной цели достигалась путем решения следующих **задач**:

- Установление особенностей синтеза твердых растворов семейства BIMEVOX, отвечающих общей формуле  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Nb}, \text{Cr}$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{x/2}\text{M}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{MeM} = \text{CuTi}, \text{FeCr}, \text{FeNb}$  с использованием методов получения через жидкие прекурсоры, механохимической активации.

- Получение и структурная аттестация ультрадисперсных порошков соединений BIMEVOX, изучение областей гомогенности твердых растворов и областей существования различных кристаллических модификаций.
- Исследование устойчивости структуры и стабильности фаз в широком интервале температур и парциальных давлений кислорода.
- Получение и аттестация керамических материалов BIMEVOX.
- Установление взаимосвязи состава, типа и условий методов синтеза, структурных особенностей и размерных характеристик с электропроводящими свойствами твердых растворов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{x/2}\text{M}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ . Выявление составов, наиболее перспективных с точки зрения использования в качестве компонентов электрохимических устройств.

## **АННОТИРОВАННАЯ СПРАВКА ПО НАУЧНЫМ РЕЗУЛЬТАТАМ НИР, ПОЛУЧЕННЫМ НА I ЭТАПЕ**

Сложнооксидные соединения успешно применяются в качестве твердых электролитов, материалов для катодов и анодов в твердооксидных топливных элементах, катализаторов, сенсоров, кислородных мембран. И материал должен обладать целым комплексом свойств для успешного применения в каждом отдельном случае.

Перспективность использования оксидной керамики в качестве материалов различного функционального назначения обусловлена комплексом физических и химических свойств, среди которых можно упомянуть термическую стойкость, стабильность по отношению к окислению. Варьирование химической природы позволяет получать как электрические проводники, сравнимые по величине проводимости с металлами, при этом носителями заряда могут быть электроны или ионы, либо и те и другие одновременно, так и полупроводящие, и диэлектрические материалы. Среди других функциональных свойств известны также магнитные, оптические, механические параметры, используемые в практике. Все эти и многие другие функциональные свойства являются структурно-чувствительными, и помимо химической природы, во многом определяются реальной кристаллической и дефектной структурой.

Учитывая повышенную значимость и актуальность создания альтернативных источников энергии и решения экологических проблем, очевидна необходимость поиска и создания новых эффективных материалов для использования в качестве сенсоров, мембран, электродов и электролитов в электрохимических устройствах превращения энергии. Причем использование оксидной керамики позволяет наряду со значимыми электрическими характеристиками сочетать высокую коррозионную и механическую стойкость при длительной эксплуатации в условиях повышенных температур. Таким образом, целенаправленное получение оксидной керамики с заданными функциональными характеристиками, безусловно, является актуальной фундаментальной и прикладной задачей.

На первом этапе работы основными задачами являлись: обзор научных информационных источников по тематике проблемы за период 1998 – 2008 гг.; прогнозные экспериментальные исследования по выбору оптимальных методов получения ультрадисперсных оксидных порошков семейств BIMEVOX общего состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-d}$  ( $\text{Me} = 3\text{-}5$  –зарядные металлы),  $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-d}$  ( $\text{Me} = \text{Pr}, \text{Sm}$ ),  $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{VO}_4$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Me}_x\text{MnO}_3$  и других перовскитоподобных соединений ( $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ ). На первом этапе будут выполнены также дополнительные прогнозные исследования устойчивости материалов при термическом воздействии в условиях реальной работы

электрохимических устройств методами высокотемпературного РФА, термогравиметрии на примере твердых растворов BIFEVOX. Полученные результаты и сопоставление полученных экспериментальных исследований с известными в литературе позволили подготовить аналитический обзор по исследуемой проблеме со сравнительной оценкой вариантов ее возможных решений, обоснование возможности использования выбранных материалов для использования в электрохимических устройствах и выбрать оптимальный вариант направления исследований и разработать план проведения исследований.

Соединения семейства BIMEVOX являются перспективными материалами для использования в том числе в качестве твердых электролитов топливных элементов, обладая проводимостью близкой к стабилизированному оксиду циркония, оксиду висмута и некоторым другим типичным проводникам. Кроме того, известно, что характеристикой материалов BIMEVOX является практически полным отсутствием электронной и доминированием кислород-ионной составляющей проводимости. Такие свойства позволяют предполагать довольно широкие перспективы для практического применения материалов на основе указанных соединений в качестве компонентов различных электрохимических устройств, например как чувствительный элемент кислородных сенсоров, активный материал кислородных насосов, твердый электролит топливных элементов и т.д. Кроме того, материал на основе замещенных ванадатов висмута обладает рядом преимуществ перед применяемыми в качестве твердых электролитов с ионной проводимостью сложными оксидами. К примеру, он обладает высокими значениями проводимости при умеренных температурах (в отличие от оксида циркония, стабилизированного иттрием и галлата лантана, допированного стронцием и магнием), устойчив к действию восстановительных атмосфер при повышенных температурах (в отличие от оксида висмута и допированного гадолинием оксидом церия), дешевле в производстве (по сравнению с допированным оксидом церия). В связи с этим довольно активно исследуются электропроводящие свойства твердых растворов указанного состава, составляющие переноса заряда во взаимосвязи с составом сложного оксида, структурными характеристиками, морфологическими особенностями (размерами зерен порошка, пористостью, степенью спекания брикета).

На первом этапе работы были поставлены следующие основные задачи: обзор научных информационных источников по тематике проблемы за период 1998 – 2008 гг.; Прогнозные экспериментальные исследования по выбору оптимальных методов получения оксидных порошков для однокомпонентных и композиционных материалов, обобщение и систематизацию сведений об исследуемой проблеме, описание методов выполнения работы, сравнительную оценку вариантов возможных решений проблемы,

выбор и обоснование оптимального варианта направления исследований. Кроме того, были поставлены задачи по дополнительному прогнозирующему исследованию устойчивости материалов при термическом воздействии в условиях реальной работы электрохимических устройств методами высокотемпературного РФА, термогравиметрии на примере твердых растворов BIFEVOX и сопоставление полученных экспериментальных исследований с известными в литературе и обоснование возможности использования выбранных материалов для использования в электрохимических устройствах.

Несмотря на преимущества исследуемых материалов до сих пор нет единого мнения о механизме электропереноса в данных соединениях, что обуславливает актуальность данной работы. Рассмотрены особенности состава, структуры, функциональных характеристик соединений с различными вариациями перовскитной структуры: слоистые соединения, двойные перовскиты, перовскиты со структурным разупорядочением в кислородной подрешетке, упорядоченные перовскиты. Выбраны составы перовскитоподобных соединений, в наибольшей степени, отвечающие тем или иным заданным характеристикам. Как материалы с высокой электронной проводимостью уже успешно себя зарекомендовал допированный различными металлами кобальтит лантана. Имеется целый ряд кислородно-ионных проводников, с достаточно малой или исчезающей долей электронной проводимости, например, некоторые представители семейства BIMEVOX. Предложены условия синтеза однофазных ультрадисперсных порошков и гетерогенных смесей заданного состава с учетом особенностей конкретных систем: твердофазный синтез с использованием предварительной механической активации смесей, термического разложения прекурсоров, синтез через жидкие прекурсоры (пиролиз полимерно-солевых композиций, осаждение из коллоидных растворов, золь-гель-метод). На основе выполненных прогнозных исследований по устойчивости материалов при термическом воздействии можно сделать вывод, что в ряду исследуемых материалов находятся соединения, которые являются стабильными, не разлагаются и не претерпевают фазовых переходов и, отвечая большинству требований, предъявляемых к компонентам электрохимических устройств, соответственно, перспективны для дальнейшего исследования и практического применения.

Объем работ, предусмотренный по первому этапу Государственного контракта, выполнен полностью. Осуществлен обширный поиск литературных источников и проведен их анализ. Апробированы методы синтеза порошков перовскитоподобных оксидных материалов и композитов. Представлен научно-технический отчет.



**Проведение II этапа исследований по проблеме: «Создание и функциональные характеристики композиционных керамических материалов на основе слоистых перовскитов для электрохимических устройств»**

**ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ О ПРОВЕДЕНИИ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**

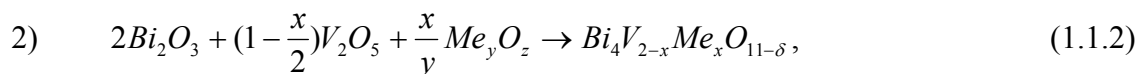
**1.1. Методическая часть**

**1.1.1. Характеристика исходных веществ и методы синтеза**

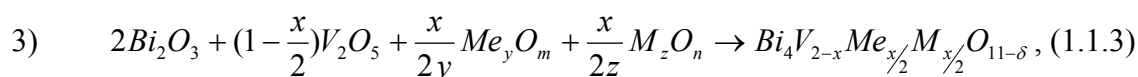
Для синтеза изучаемых твердых растворов BIMEVOX использовали следующие исходные оксиды:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ос.ч. 13-3),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (ос.ч. 8-2),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ос.ч. 2-4),  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (ос.ч. 2-5),  $\text{CuO}$  (ос.ч.),  $\text{TiO}_2$  (ос.ч. 7-3). Синтез через жидкие прекурсоры вели при участии водорастворимых реагентов:  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ос.ч. 13-3),  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (ос.ч.), лимонная кислота  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (хч),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (марки экстра),  $\text{HNO}_3$  (ос.ч. 18-4), раствор аммиака, поливиниловый спирт марки 11/2 (ММ $\approx$ 30000-35000).

**1.1.2. Твердофазный синтез сложных оксидов**

Синтез сложных оксидов по стандартной керамической технологии осуществляли согласно уравнениям:



где  $x(\text{Me}) = 0.05-0.6 (\text{Fe}), 0.05-0.55 (\text{Nb}), 0.1-0.70 (\text{Cr})$ ;



где  $x(\text{Me}, \text{M}) = 0.1-1.0 (\text{Fe}, \text{Nb}), 0.1-1.5 (\text{Cr}, \text{Fe}), 0.025-0.50 (\text{Cu}, \text{Ti})$ .

Смеси перетирали в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора и подвергали отжигу при температурах от 773 до 1073-1123 К на воздухе. Температуру повышали ступенчато через каждые 30-50 К и выдерживали на каждой стадии 8-20 часов. После каждой стадии синтеза проводили промежуточные перетирания. Состав промежуточных и конечных продуктов контролировали методом РФА.

**1.1.3. Механохимический синтез сложных оксидов**

Для синтеза твёрдых растворов готовили смесь из исходных оксидов в соответствии с уравнениями реакций 2.1-2.3, помещали смесь в планетарную мельницу АГО-2 (табл. 1.1.1) и в течение заданного времени подвергали воздействию перемалывающих шаров. Состав исследуемой смеси контролировали методом РФА через определённые промежутки времени с целью определения механизма фазообразования.

Таблица 1.1.1. Основные технические характеристики мельницы АГО-2.

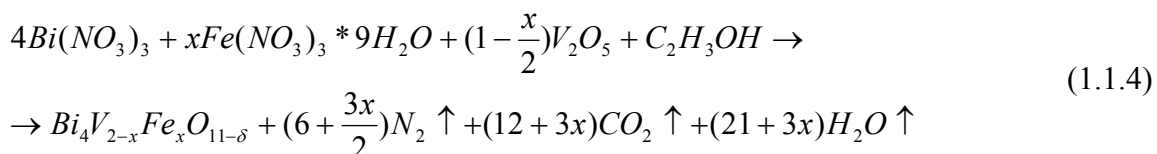
Характеристика	Значение
Режим работы	дискретный
Максимальный исходный размер частиц материала, мм	3
Мелющие тела	шары 6÷10 мм
Охлаждающая жидкость	вода
Частота вращения барабанов в переносном движении, об/мин	1290, 1820, 2220
Центробежное ускорение, развиваемое мелющими телами, м/с <sup>2</sup>	300, 600, 1000

#### 1.1.4. Синтез сложных оксидов через жидкие прекурсоры

Синтез сложных оксидов BIMEVOX через жидкие прекурсоры осуществляли по трем основным методикам.

##### 1.1.4.1. Метод пиролиза полимерно-солевых композиций

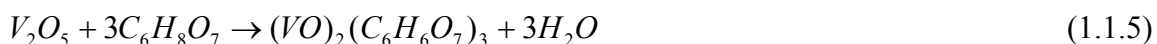
Для синтеза BIMEVOX брали нитраты необходимых веществ (твердые соли или растворы с известной концентрацией) и полимер (ПВС), соблюдая соотношение по металлическим компонентам  $Bi : V : Me = 4 : (2-x) : x$ , или при двойном замещении –  $Bi : V : Me : M = 4 : (2-x) : x/2 : x/2$ . Необходимое количество ПВС рассчитывали в соответствии со следующей схемой (на примере синтеза железосодержащих твердых растворов в расчете на одно звено ПВС):



Металлы переводили в раствор растворением нитратов в воде, оксида висмута – в азотной кислоте, оксида ванадия – в азотной кислоте с добавлением перекиси водорода. Далее растворы смешивали при нагревании на плитке с добавлением 5%- или 10%-го водного раствора, либо сухого ПВС в стехиометрическом соотношении, или с избытком не более чем в 1.5 раза. Полученный раствор упаривали в фарфоровой чашке досуха, а затем, продолжая нагревать, проводили пиролиз сухого остатка [1]. В результате синтеза образуются аморфизированные или частично кристаллические сложные оксиды, по составу соответствующие исходному раствору. Далее проводили окончательную термообработку образцов в течение нескольких (до 5) часов при температуре 973 К. Однофазность полученных образцов контролировали методом РФА.

##### 1.1.4.2. Метод соосаждения

Для синтеза твердых растворов методом соосаждения оксид ванадия растворяли в лимонной кислоте при нагревании в соотношении 1:3, в результате чего, по мнению [2], образуется раствор цитрата ванадила:

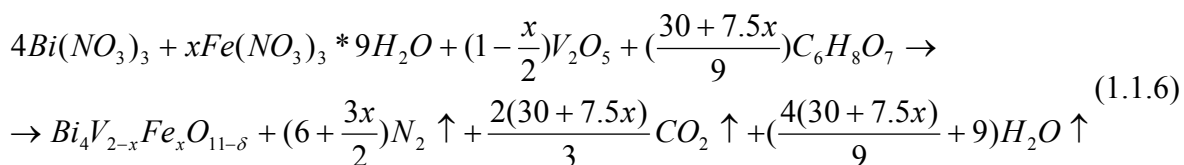


Для синтеза смешивали исходные компоненты в количестве, рассчитанном по уравнениям 1.1.1-1.1.3. К смеси добавляли осадитель – водный раствор аммиака до значения pH = 11-12 (оптимальная величина для ванадатов). В этом случае осаждаются все компоненты реакционной смеси. Осадок отстаивали 30 минут, затем прокаливали на плитке (при температуре около 723 К). Окончательную термическую обработку проводили в течение нескольких часов при температурах 773 и 973 К.

#### 1.1.4.3. Цитратно-нитратный метод синтеза

Для синтеза твердых растворов цитратно-нитратным методом оксид ванадия растворяли в лимонной кислоте при нагревании в соотношении 1:3. Металлы-допаны переводили в раствор растворением нитратов в воде, висмут – растворением оксида висмута в азотной кислоте или нитрата висмута в воде.

Таким образом, синтез цитратно-нитратным методом осуществляли согласно уравнению (на примере синтеза железосодержащих твердых растворов):



Растворы смешивали, нагревали и выпаривали до получения порошкообразного полупродукта. Окончательную термическую обработку проводили при температуре 973 К.

#### 1.1.5. Рентгенофазовый анализ

Идентификацию синтезированных сложных оксидов и контроль однофазности образцов осуществляли методом порошкового РФА. Анализ выполняли с помощью рентгеновского автоматизированного дифрактометра ДРОН-3. Рентгенограммы снимались в  $CuK\alpha$ -излучении в интервале углов  $2\Theta=20-60$  градусов со скоростью 2 градуса в минуту. Нахождение параметров элементарных ячеек выполняли на компьютере с помощью программных пакетов «FPeaK», «Celref». Идентификация фаз проведена с использованием картотеки ICDD [3]. Прецизионные рентгенографические исследования проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-УМ1 ( $CuK\alpha$  -излучение, монохроматор из пиролитического графита на отраженном пучке). В качестве внешнего стандарта использовали кремний с параметром элементарной ячейки  $a = 5.43094(2) \text{ \AA}$ . Съемку образцов для полнопрофильного анализа по методу Ритвелда проводили в сканирующем режиме с шагом 0.02 градуса и выдержкой 20 с. в точке. Высокотемпературный рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре D8

ADVANCE Bruker (табл. 1.1.2) с использованием высокотемпературной камеры Anton Paar НТК 1200 и позиционно-чувствительного детектора.

Табл. 1.1.2. Основные технические характеристики D8 ADVANCE Bruker.

Характеристика	Значение
Конфигурация	Вертикальный $\Theta$ - $\Theta$ гониометр. Трубка и детектор подвижные, образец находится в горизонтальном положении.
Максимальный диапазон углов	$-110^\circ < 2\Theta < 168^\circ$
Минимальный шаг сканирования	$0.0001^\circ$
Рентгеновская трубка	Керамика, высокая воспроизводимость и стабильность фокуса
Детектор	Динамический стинцилляционный детектор с низким фоном и широким динамическим диапазоном

Структура сложных оксидов была исследована в диапазоне температур 303-1023 К на воздухе. При нагреве съемки проводились через каждые 10 градусов, при охлаждении – через каждые 50. Выдержка перед съёмкой на заданной температуре составляла 30 секунд, скорость нагрева – 0.5 градусов в секунду. Результаты экспериментов были обработаны в DIFFRAC Plus EVA – современном программном пакете от производителя D8 ADVANCE для анализа и представления рентгеновских данных (2- и 3- мерных).

#### **1.1.6. Рентгенофазовый анализ при контролируемом парциальном давлении кислорода**

Рентгеноструктурный анализ при контролируемом парциальном давлении кислорода проводили в интервале температур 770-1073 К и давлений кислорода ( $\lg P_{O_2}$  от -0.667 до -18 (атм)) в специально сконструированном экспериментальном комплексе.

Принципиальная схема экспериментального комплекса для изучения кристаллической структуры веществ в условиях повышенных температур при контролируемом парциальном давлении кислорода приведена на рис. 1.1.1. В состав комплекса входят дифрактометр ДРОН-3 (1), высокотемпературная приставка УВД-2000 (2) с изолированной от внешней среды газовой атмосферой, в которой помещен исследуемый образец (3). Парциальное давление кислорода задавали электрохимическим кислородным насосом (5) из стабилизированного диоксида циркония и контролировали кислородным датчиком из того же материала (6), расположенными в отдельной высокотемпературной печи – электролизере (4). Для обеспечения достаточной для работы электропроводности электролита  $ZrO_2$  ( $Y_2O_3$ ) в электролизере (4) при помощи многофункционального регулятора Zirconia318 (7) [4] поддерживали температуру около 1073 К. Точную регулировку парциального давления кислорода в реакторе проводили автоматически, используя многофункциональный регулятор Zirconia318 (7). С целью

уменьшения нежелательного градиента парциального давления кислорода в высокотемпературной приставке УВД-2000 (2) и электролизере (4) с помощью специального циркуляционного насоса (8) поддерживали постоянный газовый поток.

Образец разогревали до температуры эксперимента, выдерживали длительное время (около двух часов) для достижения равновесия, определяемого по неизменности дифрактограммы при постоянной температуре и парциальном давлении кислорода. Затем снимали окончательную дифрактограмму и переходили на новое давление кислорода, при котором вновь проводили съемку дифрактограммы после достижения равновесия.

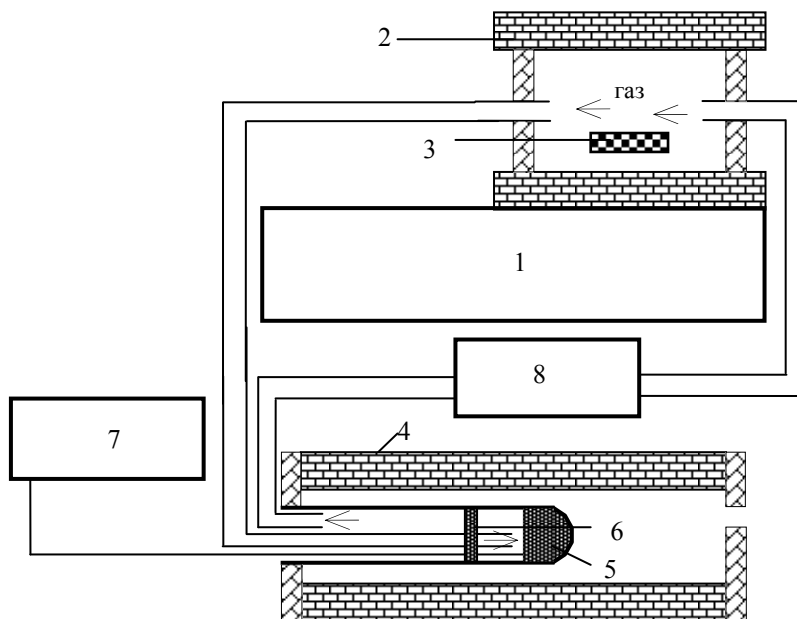


Рис. 1.1.1. Принципиальная схема экспериментального комплекса для изучения кристаллической структуры веществ в условиях повышенных температур при контролируемом парциальном давлении кислорода (пояснения в тексте).

### 1.1.7. Метод Ритвелда (полнопрофильный анализ)

Метод Ритвелда для анализа порошковых дифрактограмм широко применяется в рентгенографии [5, 6]. Этот метод уточнения кристаллической структуры использует не интегральные интенсивности пиков на дифрактограммах, а непосредственно интенсивности, получаемые при пошаговом сканировании, при этом интенсивность в каждой точке рассматривается как сумма вкладов от ближайших брэгговских рефлексов.

Впервые алгоритм программы для анализа данных нейтронной дифракции от источников с фиксированной длиной волны был описан Ритвелдом [7]. Позднее программа была расширена Хьюатом [8] на случай синхротронного излучения. С 1977 г. метод Ритвелда успешно используется для анализа рентгеновских дифракционных данных [9, 10]. В настоящее время исследователям доступно большое количество программ полнопрофильного уточнения по методу Ритвелда, которые позволяют обрабатывать

рентгенографические, синхротронные и нейтронографические данные, полученные как на источниках с фиксированной длиной волны, так и на времяпролетных; от монокристаллов и многофазных порошков; рассчитывать параметры микронапряжений, размер зерна и т.п. Наиболее широко используются программные версии: GSAS (Обобщенная система структурного анализа) [11], DBWS-9411 [12], LHPM [13], Fullprof и др. Для уточнения параметров элементарной ячейки и пространственной группы твердых растворов в настоящей работе использовался программный пакет LMGP [14]. Уточнение кристаллической структуры проводили, используя программный пакет Rietica [15].

### 1.1.8. Дилатометрический анализ

Для дилатометрических исследований образцы сложных оксидов BIMEVOX после конечной стадии синтеза были спрессованы в прямоугольные брикеты и спечены при температуре 1073 К. Для придания окончательной формы и размеров (длина не более 25 мм) с плоскопараллельными гранями брикеты шлифовались тонкой наждачной бумагой. Для изучения процессов спекания предварительный отжиг брикетов не проводился, и съемку проводили в политермическом режиме.

Исследования выполнены с помощью дилатометра DIL 402 C Netzsch с вакуум-плотной печью, при скорости нагрева 2 градуса в минуту, в интервале температур 298-923 К. Первичными данными прибора является зависимость линейных размеров образца от температуры, которая далее подвергается компьютерной обработке. Коррекцию экспериментальной кривой «размер-температура» проводили путём «вычитания» из калибровочной кривой, взятой из опытов по измерению стандартного образца  $Al_2O_3$ . Таким образом, удастся исключить расширение измерительной части ячейки. Интегральный (средний) коэффициент линейного термического расширения на определенном температурном интервале рассчитывали по следующей формуле:

$$\alpha = \frac{1}{L_0} \frac{dL}{dT}, \quad (1.1.7)$$

где  $L_0$  – начальная длина образца, мкм;

$dT$  – температурный интервал, К;

$dL$  – изменение длины образца в температурном интервале  $dT$ , мкм.

### 1.1.9. Дифференциальный термический анализ

Дифференциальный термический анализ выполнен в температурном интервале 293-973 К. В качестве стандарта использовали оксид алюминия. Для анализа использовали дериватограф Shimadzu DTG-60/60H (табл. 1.1.3) и термоанализатор STA 409 PC Luxx Netzsch. Термоанализатор позволяет проводить синхронные ТГ-ДСК или синхронные ТГ-ДТА измерения благодаря сочетанию свойств термовесов с верхней загрузкой и

высокотемпературного дифференциального сканирующего калориметра. Основные характеристики термоанализатора STA 409 PC Luxx приведены в табл. 1.1.4.

Табл. 1.1.3. Технические характеристики DTG-60/60H.

Характеристика	Значение
Рабочая температура	От комнатной до 1773 К
Диапазон измерения	$\pm 500$ мг
Дискретность	0.001 мг
Количество образца	Максимум 1 г

Табл. 1.1.4. Основные технические характеристики STA 409 PC Luxx.

Характеристика	Значение
Чувствительность	0.001 мг
Диапазоны измерения изменения массы	$\pm 20$ мг, $\pm 200$ мг, $\pm 2000$ мг
Точность	1% от предела измерения
Максимальная нагрузка	18 г
Диапазон рабочих температур	298-1773 К
Скорость изменения температуры	от 0.1 до 50 град/мин.

#### 1.1.10. Анализ распределения частиц по размерам методом лазерной дифракции

Анализ распределения частиц по размерам выполнен на анализаторе дисперсности SALD-7101 Shimadzu (табл. 1.1.5). В основе измерения на данном приборе используется метод лазерного светорассеяния. Схема расположения фотосенсоров с широким углом охвата (60 градусов) дает возможность улучшить разрешение в субмикронном диапазоне.

Для исследования образцы тщательно перетирали в агатовой ступке с добавлением этилового спирта в качестве гомогенизатора. Полученный порошок помещали в устройство для пробоподготовки, где он диспергировался при помощи специальной мешалки и ультразвука. Полученная суспензия автоматически подавалась в кювету прибора, где измерялась интенсивность дифрагированного на суспензии лазерного луча в зависимости от угла. По полученной зависимости произведен расчёт распределения частиц по радиусам.

Табл. 1.1.5. Основные технические характеристики SALD-7101 Shimadzu.

Характеристика	Значение
Диапазон размеров частиц	15 нм-250 мкм
Источник света	Фиолетовый полупроводниковый лазер (длина волны 375 нм)
Фотоприемники	Матрица: 81 элемент
Диспергирующая баня	Полиацетат и нержавеющая сталь, внутренний объем 280 см <sup>3</sup>
Ультразвуковой распылитель	Частота: 42 кГц, мощность: 40 Вт
Проточная кювета	12 см <sup>3</sup> , кварцевое стекло

### 1.1.11. Определение размеров зерен, исследование морфологии поверхности методами оптической и сканирующей электронной микроскопии

Микроскопические исследования выполнены с помощью оптических микроскопов Olympus BX-51 и Olympus CX-41 и сканирующих электронных (растровых) микроскопов VEGA/TESCAN и JEOL JSM 6390LA. Для управления и контроля работы JEOL JSM 6390LA использован программный пакет SEM control program, Version 8.29 [16].

Для исследования морфологии поверхности брикеты шлифовали на тонкой наждачной бумаге, затем травили концентрированной соляной кислотой для удаления мелких крупинок порошка с поверхности брикета, выявления границ зерен и предотвращения гидролиза висмута.

### 1.1.12. Локальный энергодисперсионный микроанализ

В методе рентгеновского микроанализа используется характеристический рентгеновский спектр, излучаемый образцом в камере электронного микроскопа. Сигнал анализируется как качественно, так и количественно, в результате чего определяется соотношение между химическим составом и морфологическими особенностями образца.

Характеристический рентгеновский сигнал позволяет определить полный химический состав образца. Обычно анализируется излучение, испускаемое материалом с глубины порядка 1 мкм, соответствующее глубине свободного пробега электронов. Характерный рентгеновский дисперсионный энергетический спектр BIMEVOX представлен на рис. 1.1.2.

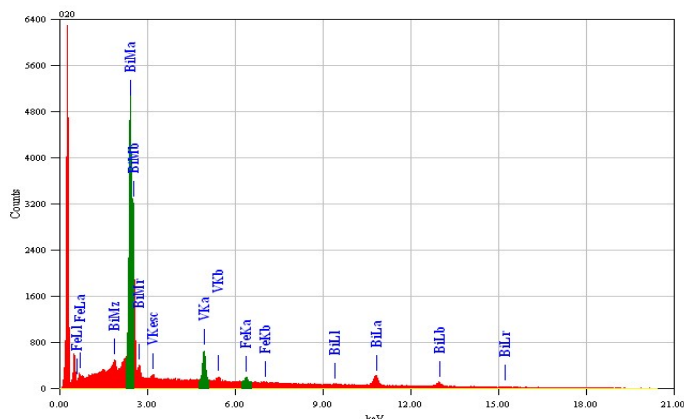


Рис. 1.1.2. Рентгеновский дисперсионный энергетический спектр  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ .

Энергодисперсионный анализ выполнен с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6390LA и энергодисперсионной приставки JEOL JED 2300. Предел детектирования при обычных энергиях (5-20 кВ) составляет ~0.5 ат.%, ошибка измерения концентрации  $\pm 2\%$ . Управление, контроль работы и анализ полученных данных осуществляли с использованием программного пакета Analysis Station, JED series, Version 3.7 [17].



### 1.1.13. Элементный анализ

Элементный анализ образцов выполняли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Для проведения анализа образцы сложных оксидов взвешивали с точностью 0.0001 г, растворяли в 10-15 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты (ос.ч.), доводили до метки дистиллированной водой в мерной колбе (емкостью 100 или 50 см<sup>3</sup>). Полученный раствор анализировали на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500 Thermo Scientific. Для анализа были выбраны линии эмиссионного спектра, приведенные в табл. 1.1.6. Анализ по каждой линии проводили в трех параллелях, значения концентраций, полученные по различным линиям, усредняли. По результатам анализа рассчитывали соотношение по металлическим компонентам в сложном оксиде. Аппаратная погрешность определения концентрации в металлах составляет  $\pm 1.5\%$ , возможная погрешность в рассчитанном по концентрации металлов значении индекса в формуле твердого раствора не превышает 0.02. Пример градуировочного графика представлен на рис. 1.1.3.

Табл. 1.1.6. Аналитические линии, использованные для элементного анализа.

Элемент	Bi	V	Fe	Cr	Cu	Ti
Аналитические линии, нм	222.825	268.796	239.562	267.716	324.754	308.802
	223.061	292.464	240.488	283.563	327.396	323.452
		309.311	259.837	284.325		334.941
		310.230	259.940	357.869		336.121

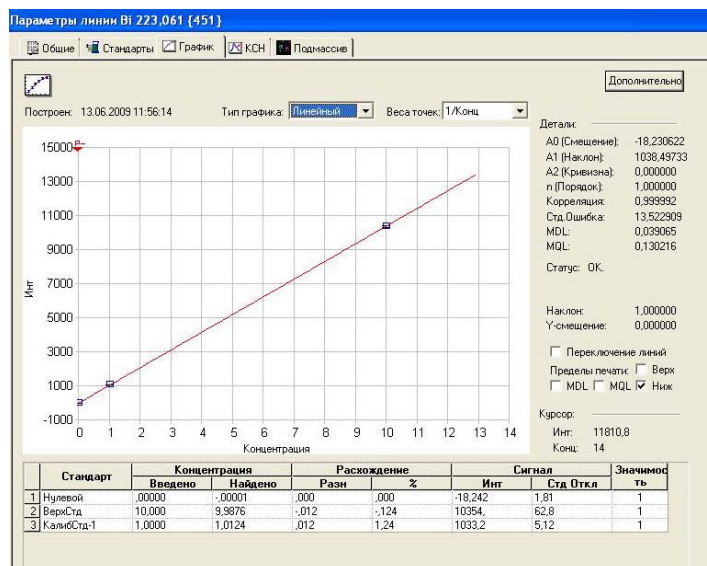


Рис. 1.1.3. Градуировочный график для определения висмута по линии 223.061 нм методом АЭС с ИСП.

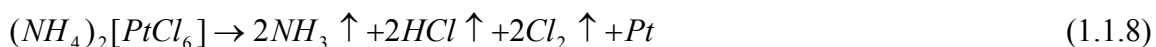
### 1.1.14. Измерение удельной поверхности образцов по методу БЭТ

Определение удельной поверхности исследуемых образцов по методу БЭТ в автоматическом режиме реализовано на автоматизированной сорбционной установке

TriStar 3020 производства Micromeritics. Используется объемный вариант сорбционного метода БЭТ. Удельная поверхность рассчитывается по изотерме низкотемпературной сорбции паров азота. Анализатор TriStar 3020 работает под управлением специализированной программы в среде Windows. Для измерения, на аналитических весах была взята навеска с точностью 1.00 г образца порошка. Образец помещали в пробирку для анализа, проводили дегазацию с помощью станции дегазации. Взвешивали пробирку по окончании дегазации и определяли массу образца, затем помещали образец в рабочую зону прибора и производили сорбцию.

#### **1.1.15. Подготовка образцов для исследования электропроводности**

Для экспериментального изучения электропроводности все порошкообразные вещества прессовали в таблетки диаметром около 10 мм и спекали при температуре 1073-1123 К (конечная температура синтеза) в течение 2-х часов. Для улучшения контакта электродов с образцом торцевые поверхности таблеток шлифовали тонкой наждачной бумагой. При исследовании электропроводности образцов с платиновыми электродами торцевые поверхности таблетированных образцов покрывали платиной. Для этого на поверхность таблеток наносили гексахлорплатинат аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ , который при температурах выше 773 К разлагается с образованием мелкозернистой платины:



Покрытые  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  таблетки отжигали при температуре 873 К в течение 2-3 часов.

#### **1.1.16. Денситометрический метод анализа**

Денситометрический анализ проводили измерением пикнометрической плотности образцов с использованием в качестве рабочей жидкости этилового спирта по методике, описанной в [18]. Тщательно промытые и просушенные пикнометры споласкивали этиловым спиртом и повторно просушивали 540-550 К. Затем взвешивали с пробкой с точностью до 0.0002 г. Этиловый спирт заливали в пикнометры чуть выше метки. Пикнометры термостатировали при  $293 \text{ K} \pm 0.1 \text{ K}$  в течение 1-1.5 часов. После этого жидкость доводили до метки с помощью капилляра, пикнометры закрывали крышками и взвешивали. На основании полученных данных определяли вес этилового спирта в объеме пикнометра при 293 К. Высушенный пикнометр наполняли примерно на одну треть объема тщательно перетертым в этиловом спирте и просушенным порошком исследуемого вещества. Пикнометр вместе с порошком взвешивали до постоянной массы, заливали этиловым спиртом выше метки и термостатировали при  $293 \text{ K} \pm 0.1 \text{ K}$  в течение 1-1.5 часа. Последующие операции подобны проводимым при определении объема пикнометра. Измерения проводили в двух параллелях. Погрешность определения плотности составляет не более 2%.

Плотность рассчитывали по формуле:

$$\rho = \frac{m_{тв} * \rho_{жс}}{m_{жс} + m_{тв} - m_{тв.жс.}}, \quad (1.1.9)$$

где  $m_{тв}$  – масса порошка;

$m_{жс}, \rho_{жс}$  – масса и плотность пикнометрической жидкости (спирта);

$m_{тв.жс.}$  – масса порошка с пикнометрической жидкостью (со спиртом).

### 1.1.17. Определение объемной плотности образцов

Образцы взвешивали гидростатически, определяя массу образца, погруженного в дистиллированную воду. Для определения объемной плотности образцы в виде таблеток высушивали в сушильном шкафу при температуре  $(382 \pm 2)$  К до постоянной массы с погрешностью до 0.001 г. К образцу прикрепляли тонкую проволоку, на которой его подвешивали к крюку коромысла аналитических весов и определяли массу ( $M_1$ ). Точность, с которой производится определение массы во время опыта, составляет 0.001 г. Определяли массу проволоки ( $M_2$ ). Образец покрывали тонким слоем лака. После этого образец вместе с проволокой взвешивали ( $M_3$ ). Образец взвешивали в дистиллированной воде ( $M_4$ ). Для этого проволоку с образцом подвешивали к дужке левой чашки весов. Образец при этом должен быть погружен в стакан с жидкостью под уровень последней и не должен касаться стенок и дна стакана в момент взвешивания. Уровень жидкости в стакане в момент достижения равновесия должен быть приведен к одной и той же отметке для всех образцов. Определяли массу образца, помещенного в жидкость с подвеской.

Объёмную плотность образца рассчитывали по формуле:

$$\rho_0 = \left[ \frac{(M_1 - M_2) * \rho_{\text{в}} \rho_{\text{л}}}{(M_3 - M_4) * \rho_{\text{л}} - (M_3 - M_1) \rho_{\text{в}}} \right], \quad (1.1.10)$$

где  $\rho_0$  – объёмная плотность, г/см<sup>3</sup>;

$M_1$  – масса сухого образца с проволокой, г;

$M_2$  – масса проволоки, г;

$M_3$  – масса образца с лаком, г;

$M_4$  – масса образца с лаком в воде, г;

$\rho_{\text{в}}$  – плотность воды, г/см<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{в}} = 1$  г/см<sup>3</sup>

$\rho_{\text{л}}$  – плотность лака, г/см<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{л}} = 0.97$  г/см<sup>3</sup>

### 1.1.18. Определение полной пористости образцов

Коэффициент полной пористости есть отношение объёма взаимосвязанных и изолированных пустотных каналов к общему объёму образца. Полную пористость образцов, содержащих открытые и изолированные пустотные каналы, рассчитывали по

результатам измерения пикнометрической и объёмной плотностей керамики. Расчет коэффициента плотности производили по формуле:

$$\Pi = 100 - (1 - \rho_0 / \rho_{\text{пикн}}) * 100\%, \quad (1.1.11)$$

где:  $\Pi$  – плотность керамики;

$\rho_0$  – объёмная плотность;

$\rho_{\text{пикн.}}$  – пикнометрическая плотность.

### 1.1.19. Измерение общей электропроводности образцов

Исследование электропроводности проведено с использованием метода импедансной спектроскопии. Так как в работе [19] показано, что результаты, полученные при измерении 2- и 4- электродными методами, практически совпадают, был выбран вариант, более простой с точки зрения практической реализации. Измерения проводили двухконтактным четырехзондовым методом (рис. 1.1.4) на установке, состоящей из ячейки, системы питания, регулятора разогрева и измерительной части с использованием автоматизированных импедансметров Z-350M, Z-3000 фирмы “Elins” (табл. 1.1.7.). Рабочий электрод (Work), противоэлектрод (Counter) и оба электрода сравнения (Ref и Comp) расположены на торцевых поверхностях образца с известными геометрическими размерами.

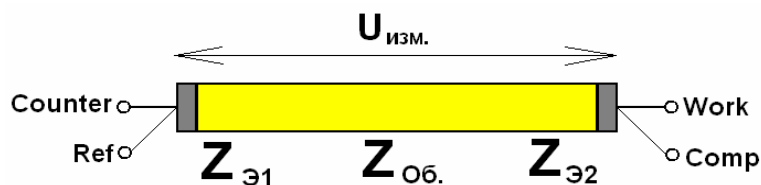


Рис. 1.1.4. Двухэлектродная четырехзондовая схема измерения импеданса.

Табл. 1.1.7. Основные технические характеристики импедансметров Z-350M и Z-3000 Elins.

Характеристика	Значение	
	Z-350M	Z-3000
Диапазон рабочих частот	1500 КГц – 10 Гц	3000 КГц – 1 Гц
Диапазон измеряемых величин действительной составляющей	10 МОм – 0.09 Ом	10 МОм – 0.01 Ом
Диапазон измеряемых величин мнимой составляющей	10 МОм – 0.09 Ом	10 МОм – 0.01 Ом

Температуру печи задавали и контролировали с помощью многоканального регулятора температуры «Термодат-13К2».

Основной формой представления результатов является годограф импеданса, то есть зависимость мнимой составляющей от действительной составляющей сопротивления в симметричных координатах. Эквивалентную схему ячейки подбирали с использованием программы Zview software (Version 2.6b, Scribner Associates, Inc.).

Удельную электропроводность рассчитывали по формуле:

$$-\lg(\sigma) = \lg R - \lg \frac{l}{\pi r^2} \quad (1.1.12)$$

где  $\sigma$  – удельная электропроводность, Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>;

$l$  – толщина образца, см;

$r$  – радиус таблетированного образца, см;

$R$  – сопротивление образца, Ом.

Погрешность измерения электропроводности определяется ошибкой определения геометрических размеров образца и расчетом общего сопротивления по графикам импеданса, максимальным значение погрешности является при пониженных температурах, но не превышает 3%.

## 1.2. Результаты исследований и их обсуждение

### 1.2.1. Особенности синтеза соединений семейства BIMEVOX

Ранее выполненные исследования процессов, протекающих при твердофазном синтезе сложных оксидов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ , допированных различными металлами, показали, что фазообразование всегда идет в несколько стадий, сопровождается протеканием ряда последовательно-параллельных реакций. На начальных этапах синтеза образуются ванадаты висмута и соответствующих металлов различного состава, и взаимодействие заканчивается, как правило, при температуре 1073-1123 К [20, 21, 22, 23, 24, 25]. При этом взаимодействие компонентов с образованием однофазного продукта в области гомогенности при использовании методов синтеза BIMEVOX через жидкие прекурсоры заканчивается при температуре на 100-150 К ниже, чем при твердофазном синтезе.

В работах [26, 27, 28] показано, что синтез сложных ванадатов висмута механохимическим способом с получением однофазного продукта возможен только после отжига механоактивированной смеси при температуре 970 К. При этом взаимодействие компонентов начинается уже на стадии механической активации. На дифрактограмме в значительной степени аморфизированного продукта уже на 15-й минуте активации появляются отражения  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$ .

В рамках данного проекта выполнен ряд механохимических синтезов образцов BIMEVOX ( $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Cu}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{11-\delta}$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{11-\delta}$ ). Однофазный продукт во всех случаях кроме синтеза BINBVOX получается только после отжига механоактивированной смеси при температуре 873 К, но даже после этого порошок, как правило, остается в заметной степени рентгеноаморфным (рис. 1.2.1). Однако синтезированный в тех же условиях твердый раствор состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{10.8}$  является довольно хорошо закристаллизованным, о чем свидетельствует наличие узких

высоких пиков на рентгенограмме отоженной механоактивированной смеси. При тех же условиях механохимического синтеза твердого раствора  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{11-\delta}$  однофазный продукт получен уже после двух минут активации. В работе [23] с помощью квантовохимических расчетов показано, что при частичном замещении V на Nb в  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  происходит ослабление связи V-O. Более того, заряды V и Nb совпадают и равны +5. Известно [29, 30, 31], что механическая активация смесей включает диспергирование твердых тел и их пластическую деформацию. Эти процессы усиливают возникновение дефектов и их миграцию в объеме твердого тела, увеличивают число контактов между частицами и приводят к постоянному обновлению поверхности частиц. По всей видимости, в результате совокупности перечисленных условий проведения синтеза заместитель легче встраивается в решетку, и твердый раствор образуется практически сразу, минуя многочисленные стадии образования полупродуктов реакции. На это указывает также возможность стабилизации твердых растворов в наиболее широкой области концентраций допанта (табл. 1.2.2).

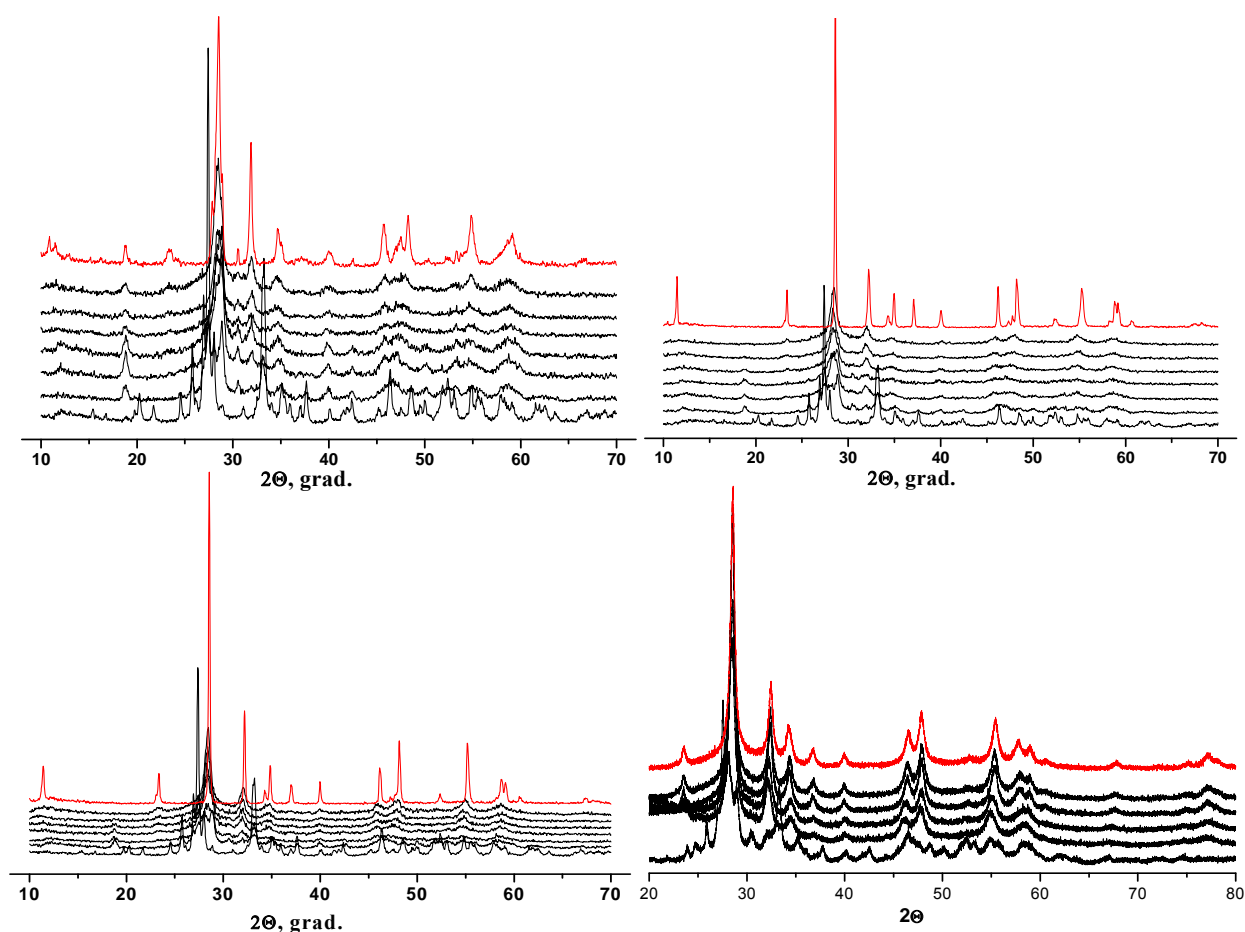


Рис. 1.2.1. Рентгенограммы порошковых смесей, полученные на различных стадиях механохимического синтеза:

а)  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ; б)  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$ ; в)  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Cu}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{11-\delta}$ ; г)  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{11-\delta}$ .

При механохимическом методе синтеза BIMEVOX проводили изучение последовательности фазообразования с использованием метода РФА при ступенчатом увеличении времени воздействия (0.5, 2, 4, 6, 8, 13, 23 минуты). Смесь после активации в течение 0.5 минут рассматривается в качестве исходной. В табл. 1.2.1 показано изменение фазового состава порошковых смесей в зависимости от времени воздействия при механохимическом синтезе ряда твердых растворов BIMEVOX. Фазообразование при механоактивации, как и при использовании других методов синтеза, также идет по нескольким последовательно-параллельным стадиям, что подтверждает общий сложный характер взаимодействия в слоистых перовскитоподобных системах. Обнаружено, что  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  присутствует в порошковых смесях в  $\alpha$ - и  $\beta$ - модификациях, и полностью связывается только после 6 минут обработки. Конечный продукт – твердый раствор BICUTIVOX или BIFEVOX – начинает образовываться уже после 4 минут воздействия независимо от природы допанта; при механосинтезе  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  линии целевого продукта на дифрактограмме появляются уже через 2 минуты активации.

В качестве промежуточных фаз при механохимическом синтезе BICUTIVOX образуются многочисленные разнообразные ванадаты меди:  $\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Cu}_3\text{V}_5\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cu}_{1.9}\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ , ванадат титана  $\text{Ti}_7\text{V}_2\text{O}_{17}$ , двойной оксид висмута и титана  $\text{Bi}_{20}\text{TiO}_{32}$ , купрат висмута  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ , тройной оксид висмута, ванадия и титана  $\text{Bi}_{13}\text{V}_5\text{TiO}_{34}$ , висмута, ванадия и меди  $\text{Bi}_{1.9}(\text{Cu}_4\text{V}_4\text{O}_{16})$ . Такой богатый набор промежуточных фаз несколько отличается от набора промежуточных фаз при твердофазном синтезе BICUTIVOX, или BIMEVOX с одним допантом (медью или титаном). На средних стадиях синтеза по стандартной керамической технологии преимущественно происходит формирование двойных оксидов висмута или ванадия с каждым из замещающих компонентов (медь, титан) [32]. Например, это двойные оксиды ванадия и меди  $\text{Cu}_{1.5}\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ ,  $\text{CuVO}_3$ ,  $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ , висмута и титана  $\text{Bi}_{20}\text{TiO}_{32}$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ . Напротив, при механохимическом синтезе на ранних стадиях происходит формирование тройных оксидов с одним из замещающих компонентов, а именно,  $\text{Bi}_{3.8}\text{V}_{1.5}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{10.85}$  и  $\text{Bi}_{4.1}\text{V}_{1.7}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{10.6}$ , которые, в свою очередь, после термической обработки формируют BICUTIVOX. Конечный продукт после механообработки и 3-часового отжига при 873 K представляет собой твердый раствор на основе  $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ .

При механохимическом способе синтеза недопированного ванадата висмута  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  первичным продуктом является ванадат висмута состава  $\text{BiVO}_4$ . Следует отметить, что этот ванадат всегда появляется как первичный продукт при синтезах соединений семейства BIMEVOX классическим твердофазным способом, и при синтезах через жидкие прекурсоры. Кроме того, ванадат висмута 1:1 часто остается в качестве

примеси и при отжиге механоактивированной смеси при 873 К, что наблюдалось ранее другими авторами [33, 34, 35]. Таким образом, наши результаты согласуются с выводами работы [36], однако опровергают выводы [37] о получении  $\gamma$ -модификации ванадата висмута. Возможно, авторы [37] не указали на присутствие примесей в своих объектах, кроме того, механическая обработка смесей в работе проводилась в более «мягких» условиях (меньшие значения количества оборотов у используемой мельницы). Это могло, в совокупности с длительностью обработки, привести к появлению некоторого количества твердого раствора в высокотемпературной  $\gamma$ -модификации. К сожалению, авторы [37] не указывают на количество этой фазы в конечных продуктах и неясно, проводился ли прецизионный РФА, позволяющий с большой точностью оценить параметры полученной  $\gamma$ -модификации ванадата висмута.

Таблица 1.2.1. Состав порошковых смесей при механохимическом синтезе.

Время воздействия, мин.	Состав порошковой смеси			
	$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	$\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Cu}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{11-\delta}$	$\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$	$\text{Bi}_4\text{V}_{1.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{11-\delta}$
0.5	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ $\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ $\text{V}_2\text{O}_5$ $\text{CuO}$ $\text{TiO}_2$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ $\text{V}_2\text{O}_5$ $\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ $\text{Bi}_{12}\text{Nb}_{0.29}\text{O}_{18.7+x}$ $\text{Bi}_3\text{NbO}_7$ $\text{Bi}_8\text{Nb}_{18}\text{O}_{57}$ $\text{V}_2\text{Nb}_{23}\text{O}_{62}$
2	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ $\text{BiVO}_4$	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $\text{Cu}_3\text{TiO}_4$ $\text{Cu}_3\text{V}_5\text{O}_4$ $\text{Cu}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ $\text{TiVO}_4$ $\text{Bi}_{20}\text{TiO}_{32}$ $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ $\text{Bi}_{7.38}\text{Cu}_{0.62}\text{O}_{11.69}$	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $\text{FeVO}_4$ $\text{Fe}_{0.07}\text{V}_{1.93}\text{O}_4$ $\text{Bi}_2\text{V}_{20}\text{O}_{23}$	$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (тв.р-р)
4	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ $\text{BiVO}_4$	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $\text{Bi}_{3.8}\text{V}_{1.5}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{10.85}$ $\text{Bi}_{13}\text{V}_5\text{TiO}_{34}$ $\text{Cu}_3\text{V}_2\text{O}_8$ $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ $\text{Cu}_{0.025}\text{V}_{0.975}\text{O}_2$ $\text{Cu}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (тв.р-р) $\text{Bi}_{17}\text{V}_3\text{O}_{33}$ $\text{Bi}_{11}\text{VO}_{19}$ $\text{Bi}_2\text{VO}_5$	$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (тв.р-р)
6	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ $\text{BiVO}_4$ $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	$\text{Bi}_{3.8}\text{V}_{1.5}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{10.85}$ $\text{Bi}_{1.9}(\text{Cu}_4\text{V}_4\text{O}_{16})$ $\text{Cu}_{1.9}\text{V}_{12}\text{O}_{29}$ $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ $\text{Ti}_7\text{V}_2\text{O}_{17}$ $\text{Cu}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (тв.р-р) $\text{Bi}_{12}\text{V}_{20}\text{O}_{23}$ $\text{Bi}_{11}\text{VO}_{19}$ $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{10.5}$ $\text{Bi}_2\text{VO}_5$	$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (тв.р-р)
8	$\text{BiVO}_4$ $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ $\text{Bi}_{12}\text{V}_2\text{O}_{23}$	$\text{Bi}_{3.8}\text{V}_{1.5}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_{10.85}$ $\text{Bi}_{1.9}(\text{Cu}_4\text{V}_4\text{O}_{16})$ $\text{Cu}_5\text{V}_2\text{O}_{10}$ $\text{Cu}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (тв.р-р) $\text{Bi}_{12}\text{V}_{20}\text{O}_{23}$ $\text{Bi}_{11}\text{VO}_{19}$	$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (тв.р-р)



13	BiVO <sub>4</sub> Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> Bi <sub>12</sub> V <sub>20</sub> O <sub>23</sub>	Bi <sub>3.8</sub> V <sub>1.5</sub> Ti <sub>0.7</sub> O <sub>10.85</sub> Bi <sub>1.9</sub> (Cu <sub>4</sub> V <sub>4</sub> O <sub>16</sub> ) Cu <sub>0.33</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> (тв.р-р) Bi <sub>12</sub> V <sub>20</sub> O <sub>23</sub> Bi <sub>11</sub> VO <sub>19</sub>	Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> (тв. р-р)
23	BiVO <sub>4</sub> Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> Bi <sub>12</sub> V <sub>20</sub> O <sub>23</sub>	Bi <sub>3.8</sub> V <sub>1.5</sub> Ti <sub>0.7</sub> O <sub>10.85</sub> Bi <sub>4.1</sub> Cu <sub>0.2</sub> V <sub>1.7</sub> O <sub>10.6</sub> Cu <sub>0.33</sub> V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> (тв.р-р) Bi <sub>12</sub> V <sub>20</sub> O <sub>23</sub> Bi <sub>8</sub> V <sub>2</sub> O <sub>17</sub> Bi <sub>23</sub> V <sub>4</sub> O <sub>44.5</sub>	Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> (тв. р-р)
23; отжиг при 873 К	BiVO <sub>4</sub> Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> (тв.р-р)	Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> (тв.р-р)	Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> (тв.р-р)

Как известно из литературных данных, катионы многих металлов практически любого зарядового состояния могут замещать ванадий в структуре твердых растворов на основе Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> [24, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45]. Границы областей гомогенности, как и областей существования структурных модификаций, для различных замещающих металлов варьируются. В табл. 1.2.2 приведены концентрационные интервалы областей гомогенности твердых растворов Bi<sub>4</sub>V<sub>2-x</sub>Me<sub>x</sub>O<sub>11-δ</sub> (Me = Fe, Nb, Cr) и Bi<sub>4</sub>V<sub>2-x</sub>Me<sub>x/2</sub>M<sub>x/2</sub>O<sub>11-δ</sub> (MeM = FeNb, CuTi, CrFe). Области гомогенности для составов, допированных Cr, и с двойным замещением на FeNb, CrFe, в настоящей работе методом порошкового РФА установлены впервые. Границы областей образования остальных твердых растворов (табл 1.2.2) были установлены ранее [23, 24, 43, 46, 47, 48], однако уточнены в настоящей работе.

Таблица 1.2.2. Области существования твердых растворов BIMEVOX.

Состав BIMEVOX, ME	Метод синтеза	Состав, x	
		Область синтеза	Область гомогенности
Fe	твёрдофазный	0.05-0.6	≤0.6
	пиролиз ПСК, соосаждение, цитратно-нитратный	0.05-0.7	≤0.7
Nb	твёрдофазный	0.05-0.9	≤0.9
	соосаждение	0.05-0.9	≤0.9
FeNb	твёрдофазный	0.1-1.0	≤0.5
CuTi	твёрдофазный	0.025-0.5	≤0.5
Cr	твёрдофазный	0.1-0.7	≤0.4
	цитратно-нитратный	0.1-0.7	≤0.4
CrFe	твёрдофазный	0.1-1.5	≤0.7
	цитратно-нитратный, пиролиз ПСК	0.1-1.5	≤0.7

Важной характеристикой материала является постоянство его состава и соответствие формуле твердого раствора. Определение соотношения по металлическим компонентам выполняли методами АЭС с ИСП и локальным энергодисперсионным анализом. Результаты анализов приведены в табл. 1.2.3. Выявлено несколько особенностей. Во-первых, реальные составы большинства образцов соответствуют «идеальным» формулам

твердых растворов. Во-вторых, особое поведение проявляют образцы системы BICUTIVOX. В составе образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.75}\text{Cu}_{0.125}\text{Ti}_{0.125}\text{O}_{11-\delta}$  (твердофазный синтез) методами АЭС и РЭМ обнаружено очень низкое содержание титана при содержании остальных металлов, близком к теоретическому значению. Результаты воспроизводятся для образцов одного состава, повторно синтезированных по классической керамической технологии. Развернутые результаты локального энергодисперсионного анализа показывают, что атомы титана, содержащиеся в образце, распределены по объему довольно неравномерно (табл. 1.2.4).

При синтезе образца того же состава через жидкие прекурсоры, как оказалось, металлические компоненты распределяются по фазе с большей равномерностью (табл. 1.2.5). Возможно, в данном случае основную роль играет смешение исходных реагентов при синтезе на молекулярном уровне. Соотношение по металлическим компонентам также ближе соответствует брутто-формуле, однако все равно достаточно далеко от теоретического значения. Подобные результаты, показывающие заниженное содержание хрома по сравнению с брутто-формулой, получены для хромсодержащих твердых растворов.

Табл. 1.2.3. Соотношение по металлическим компонентам в  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Nb}$ ),  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{x/2}\text{M}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$  ( $\text{MeM} = \text{CuTi}, \text{FeCr}$ ) и  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ .

Me (соотно- шение)	Син- тез	x	Соотношение по металлическим компонентам		
			Теоретическое	Практическое	
				АЭС	РЭМ
Fe (V:Fe)	ТВ	0.05	1.95 : 0.05	1.95 : 0.051	
		0.1	1.9 : 0.1	1.9 : 0.100	
		0.2	1.8 : 0.2	1.8 : 0.198	
		0.25	1.75 : 0.25	1.75 : 0.242	
		0.3	1.7 : 0.3	1.7 : 0.295	
		0.4	1.6 : 0.4		1.6 : 0.38
		0.6	1.4 : 0.6		1.4 : 0.60
	Ж	0.05	1.95 : 0.05	1.95 : 0.077	
		0.1	1.9 : 0.1	1.9 : 0.139	
		0.2	1.8 : 0.2	1.8 : 0.198	
		0.3	1.7 : 0.3	1.7 : 0.269	1.7 : 0.35
CrFe (V:Fe:Cr)	ТВ	0.1	1.9 : 0.05 : 0.05	1.9 : 0.051 : 0.051	
		0.4	1.6 : 0.2 : 0.2	1.6 : 0.173 : 0.129	
		0.5	1.5 : 0.25 : 0.25	1.5 : 0.244 : 0.169	
		0.6	1.4 : 0.3 : 0.3	1.4 : 0.295 : 0.221	
CuTi (V:Cu:Ti)	ТВ1	0.25	1.75 : 0.125 : 0.125	2.15 : 0.137 : 0.049	1.70 : 0.133 : 0.079
	ТВ2	0.25	1.75 : 0.125 : 0.125	1.75 : 0.123 : 0.035	1.70 : 0.098 : 0.028
	мех	0.3	1.7 : 0.15 : 0.15	1.7 : 0.151 : 0.089	
	Ж	0.25	1.75 : 0.125 : 0.125	1.75 : 0.132 : 0.099	
Cr (V:Cr)	ТВ	0.3	1.7 : 0.3	1.7 : 0.24	
		0.4	1.6 : 0.4	1.6 : 0.3	1.6 : 0.29

Nb (V:Nb)	ТВ	0.6	1.4 : 0.6		1.4 : 0.56
	ТВ	0.9	1.1 : 0.9		1.1 : 0.87
Bi <sub>4</sub> V <sub>2</sub> O <sub>11</sub> (Bi:V)	ТВ	0	4.00 : 2.00	4.00 : 2.00	4.00 : 1.99
	Ж	0	4.00 : 2.00		4.00 : 1.97

Таблица 1.2.4. Результаты локального энергодисперсионного анализа образцов

Bi<sub>4.0</sub>V<sub>1.75</sub>Cu<sub>0.125</sub>Ti<sub>0.125</sub>O<sub>11-δ</sub>, синтезированных твердофазным методом.

Образец №1 (ТВ1)				
Теоретическая формула				
Bi <sub>4.0</sub> V <sub>1.75</sub> Cu <sub>0.125</sub> Ti <sub>0.125</sub> O <sub>11-δ</sub>				
N	Ti, at. %	V, at. %	Cu, at. %	Bi, at. %
Теоретическое (без учета кислорода)				
	2.085	29.16	2.085	66.67
Экспериментальное				
1	2.74	29.26	2.58	65.42
2	1.66	27.68	1.92	68.74
3	2.98	28.28	3.31	65.43
4	0.90	29.37	2.78	66.95
5	0.00	31.62	0.00	68.38
6	1.00	28.46	3.73	66.81
7	1.18	28.60	2.77	67.45
8	0.00	29.09	2.85	68.06
9	1.73	27.62	2.13	68.51
10	1.48	28.27	2.58	67.67
11	0.65	29.00	1.48	68.87
12	1.25	28.30	1.44	69.00
13	1.68	28.58	1.81	67.92
Усредненные экспериментальные значения				
	1.33	28.78	2.26	67.63
Формула твердого раствора				
Bi <sub>4.0</sub> V <sub>1.70</sub> Cu <sub>0.133</sub> Ti <sub>0.079</sub> O <sub>11-δ</sub>				

Образец №2 (ТВ2)				
Теоретическая формула				
Bi <sub>4.0</sub> V <sub>1.75</sub> Cu <sub>0.125</sub> Ti <sub>0.125</sub> O <sub>11-δ</sub>				
N	Ti, at. %	V, at. %	Cu, at. %	Bi, at. %
Теоретическое (без учета кислорода)				
	2.085	29.16	2.085	66.67
Экспериментальное				
1	0.00	31.50	2.06	66.44
2	0.00	31.46	1.34	67.21
3	4.62	29.04	2.01	64.33
4	0.00	30.20	1.64	68.16
6	0.00	29.93	2.19	67.88
7	0.00	30.48	1.42	68.10
8	0.00	29.00	1.96	69.04
9	1.21	30.21	1.83	66.76
10	0.00	29.43	2.31	68.26
12	0.00	30.06	1.55	68.39
13	0.00	30.69	1.63	67.69
15	2.20	30.88	1.74	65.18
16	0.00	31.70	1.15	67.15
17	0.00	29.95	2.32	67.73
18	0.00	29.56	2.65	67.79
20	0.00	31.19	1.63	67.19
21	0.00	30.81	1.52	67.67
22	0.00	30.41	1.60	67.99
23	0.00	30.80	1.94	67.26
Усредненные экспериментальные значения				
	0.51	30.38	1.75	67.36
Формула твердого раствора				
Bi <sub>4.0</sub> V <sub>1.80</sub> Cu <sub>0.104</sub> Ti <sub>0.030</sub> O <sub>11-δ</sub>				

Ниже (см. раздел 1.2.4.1) будет показано, что атомы титана в образцах BICUTIVOX, а также атомы хрома в образцах BICRVOX могут образовывать локальные примесные фазы, распределенные в образце неравномерно и определяемые только микроанализом. Это, скорее всего, приводит к погрешности в определении усредненной концентрации методом АЭС в связи с погрешностью пробоотбора.

Для всех остальных исследованных систем, независимо от использованного метода, соблюдается заложенное при синтезе соотношение по металлическим компонентам.

Таблица 1.2.5. Результаты локального энергодисперсионного анализа образца  $\text{Bi}_{4,0}\text{V}_{1,75}\text{Cu}_{0,125}\text{Ti}_{0,125}\text{O}_{11-\delta}$ , синтезированного методом пиролиза ПСК.

	Ti, at.%	V, at.%	Cu, at.%	Bi, at.%
Теоретическое (без учета кислорода)				
	2.085	29.16	2.085	66.67
Экспериментальное				
1	2.38	27.48	1.19	68.95
2	1.47	26.89	2.92	68.72
3	1.41	27.00	2.68	68.91
4	1.24	26.73	1.13	70.91
5	1.82	27.11	1.76	69.30
6	2.22	25.79	2.18	69.80
7	2.55	26.71	2.78	67.96
8	2.04	26.58	1.00	70.38
9	0.65	27.26	3.78	68.32
10	1.52	26.36	2.49	69.62
11	2.17	29.66	4.49	63.68
12	2.19	27.42	1.37	69.02
13	2.56	26.87	0.00	70.56
14	1.99	27.10	1.38	69.53
15	2.73	26.52	2.00	69.45
Усредненные экспериментальные значения				
	1.93	27.03	2.08	69.01
Формула твердого раствора				
$\text{Bi}_{4,00}\text{V}_{1,57}\text{Cu}_{0,121}\text{Ti}_{0,112}\text{O}_{11-\delta}$				

Таким образом, впервые выполнены многочисленные синтезы и исследована последовательность фазообразования при использовании методов получения через жидкие прекурсоры и механохимической активации для твердых растворов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Nb}, \text{Cr}$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{x/2}\text{M}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{MeM} = \text{CuTi}, \text{FeCr}, \text{FeNb}$ . Доказано, что при синтезе индивидуального ванадата висмута  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  любым из возможных методов конечный продукт всегда содержит  $\text{BiVO}_4$  в небольшом количестве в качестве примеси. В наиболее широком интервале концентрации допанта высокопроводящую  $\gamma$ -модификацию удастся стабилизировать при комнатной температуре при замещении на ниобий, а также при двойном замещении на (Fe,Cr).

При использовании методов синтеза через жидкие прекурсоры не удастся значительно расширить области возможного получения твердых растворов, но удастся понизить температуру конечной термообработки на 100-150 К по сравнению с твердофазным синтезом. При механохимическом методе синтеза уже на стадии механической активации однофазным получен BINBVOX. Твердые растворы других

составов окончательно формируются только после проведения дополнительного отжига при 873 К. Все исследованные процессы получения твердых растворов протекают через ряд последовательно-параллельных стадий, что свидетельствует об общем сложном характере взаимодействия в перовскитоподобных системах, независимо от метода синтеза.

Впервые комплексом аналитических методов проведено определение и выявлено однозначное соответствие фазового и элементного состава твердых растворов серии  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Nb}$  «идеальному» формульному соотношению.

### 1.2.2. Структурные особенности BIMEVOX

Характерные рентгенограммы различных структурных модификаций  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  представлены на рис. 1.2.2. На врезках показаны отличительные области для различных структурных модификаций.

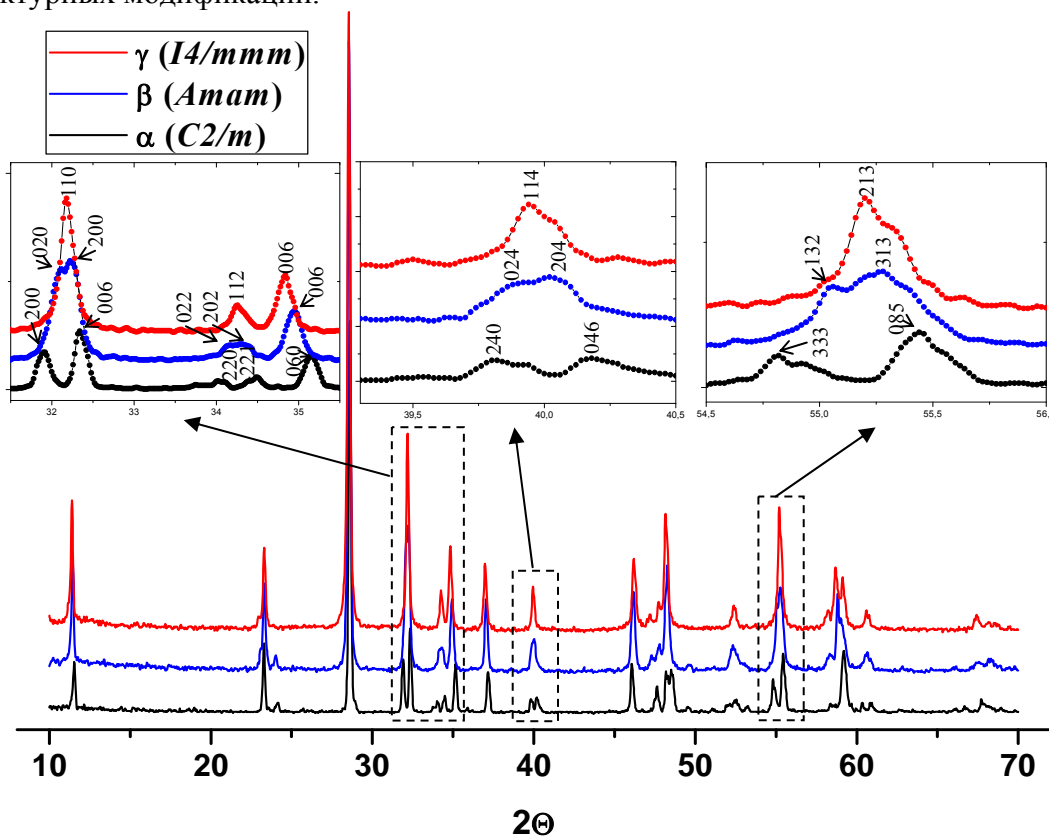


Рис. 1.2.2. Рентгенограммы различных модификаций BIMEVOX.

Методом порошкового РФА установлены границы существования структурных модификаций BIMEVOX, синтезированных различными методами (табл. 1.2.6). Области существования модификаций несколько различаются в зависимости от состава. В наиболее широком концентрационном интервале допанта стабилизировать высокопроводящую  $\gamma$ -модификацию при комнатной температуре удастся при замещении на ниобий, а также при двойном замещении на железо и хром. На ширину и структурный

тип области в бóльшей степени оказывает влияние природа допанта, и в меньшей – использованный метод синтеза. При небольшом содержании допирующего металла твердые растворы кристаллизуются в моноклинной или орторомбической модификации, при увеличении концентрации допанта происходит образование тетрагональной  $\gamma$ -модификации.

Таблица 1.2.6. Области существования структурных модификаций  
твердых растворов BIMEVOX.

Допант	Метод синтеза	$\alpha$ (Пр.гр. <i>Aba2</i> )	$\alpha$ (Пр.гр. <i>C2/m</i> )	$\beta$ (Пр. гр. <i>Amam</i> )	$\gamma$ (Пр.гр. <i>I4/mmm</i> )	Дополнения
Fe	твердофазный	-	0.05-0.15	0.175	0.25-0.50	0.55-0.7 – <i>Aba2</i> ; 0.2 – смесь <i>Amam</i> и <i>I4/mmm</i>
	пиролиз ПСК	-	0.05-0.15	0.175	0.20-0.50	0.55-0.7 – <i>Aba2</i>
Nb	твердофазный	-	0.05-0.15	-	0.3-0.9	0.2-0.25 – смесь <i>C2/m</i> и <i>I4/mmm</i>
	соосаждение	0.05-0.15	-	-	0.3-0.9	0.2 – смесь <i>C2/m</i> и <i>I4/mmm</i>
FeNb	твердофазный	-	0.10-0.15	-	0.2-0.5	
CuTi	твердофазный	<0.20	-	-	0.25-0.30	
	твердофазный с закалкой	-	0.15	-	0.2-0.5	0.025-0.1 – <i>P-1</i>
Cr	твердофазный	-	-	0.1-0.3	0.4	
	цитратно- нитратный	-	-	0.1-0.3	0.4	
CrFe	твердофазный	-	-	0.1-0.2	0.3-0.7	
	цитратно- нитратный, пиролиз ПСК	-	-	0.1	0.2-0.7	

Структура твердых растворов BIMEVOX была уточнена методом полнопрофильного анализа Ритвелда на примере образцов состава  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ;  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.9}\text{Cu}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{11-\delta}$ ;  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Cu}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{11-\delta}$ ;  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$ ;  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{11-\delta}$ .

Результаты расчетов структурных характеристик образцов индивидуального ванадата висмута  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , полученных методом синтеза по керамической технологии (Пр.гр *Amam*) и методом синтеза через жидкие прекурсоры (Пр.гр. *C2/m*), приведены на рис. 1.2.3-1.2.4 и в таблицах 1.2.7-1.2.8. С помощью прецизионного РФА установлено, что ни одним из методов синтеза не удалось получить однофазный ванадат висмута  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , на всех рентгенограммах присутствуют следы примесей в небольших количествах. Отражения, относящиеся к фазе примеси и уточнявшиеся только на предварительном этапе расчетов, отмечены вертикальными линиями на рис 1.2.3(б).

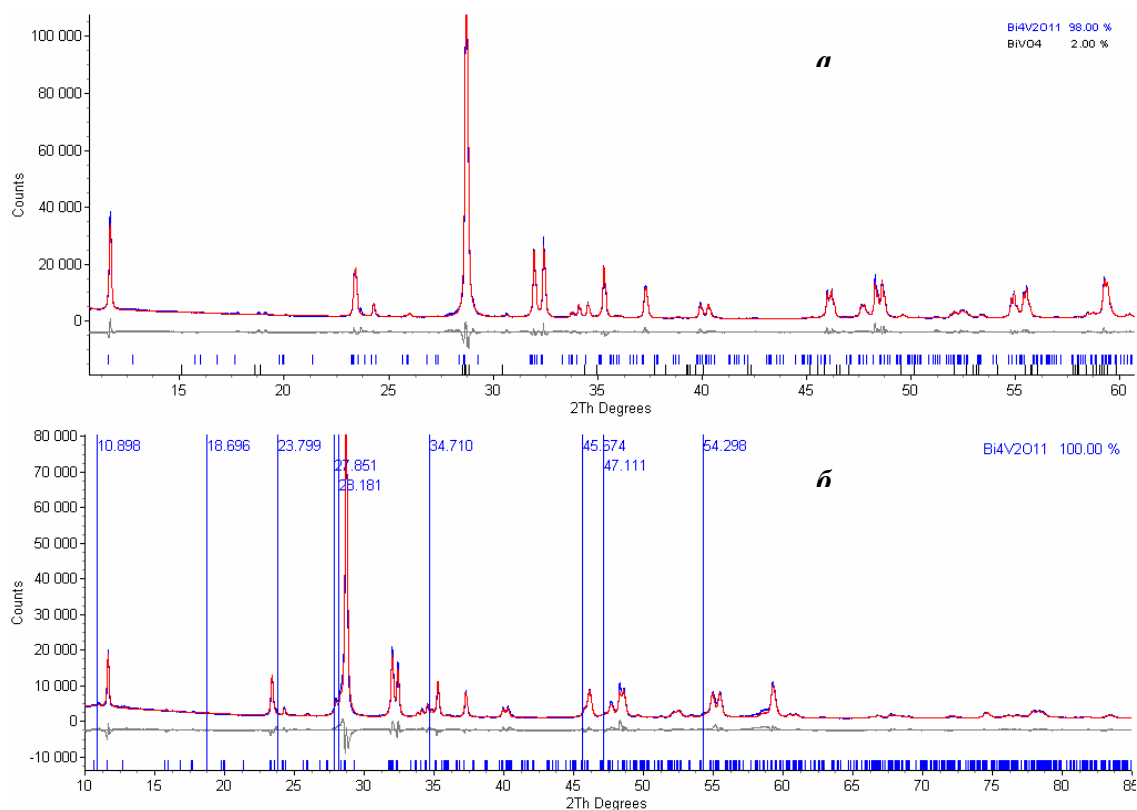


Рис. 1.2.3. Экспериментальный и расчетный дифракционные спектры, их разностная кривая и штрих-диаграмма  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , полученного методом твердофазного (а) и растворного (б) синтеза.

Исходная заселенность, характеризующая количество атомов (в долях), располагающихся в определенной кристаллографической позиции, рассчитывалась из химического состава с учетом присутствия примесей. В случае твердофазного синтеза это была фаза  $\text{BiVO}_4$  [49], а в случае синтеза через жидкие прекурсоры предположительно соединение состава  $\text{Bi}_{17}\text{V}_3\text{O}_{33}$ , а также следы  $\text{BiVO}_4$ . По оценкам доля примесей не превышала 2-3 вес.%. В случае образца, полученного синтезом через жидкие прекурсоры, в силу существенной размытости линий, а также неполной кристаллографической информации, содержащейся в базе ICDD, проводить полнопрофильный анализ фазы  $\text{Bi}_{17}\text{V}_3\text{O}_{33}$  наряду с анализом основной фазы не представлялось возможным.

Идентифицированные примесные отражения были смоделированы по отдельности в рамках метода фундаментальных параметров, с одним общим варьируемым параметром – размером блока когерентного рассеяния (рис. 1.2.3(б), отражение  $2\Theta=27.851^\circ$ ). После этого они учитывались при полнопрофильном анализе общей дифрактограммы путем суммирования с дифрактограммой основной фазы.

Более высокие значения R-факторов у образца, полученного синтезом через жидкие прекурсоры, по сравнению с твердофазным, связаны с наличием неучтенных примесных линий и с малыми размерами кристаллитов (блоков когерентного рассеяния)  $\sim 100$  нм.

Таблица 1.2.7. Структурные параметры фазы  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , полученной методом твердофазного синтеза (Пр.гр. *Amam*).

Атом	Кратность	x	y	z	Заселенность	B <sub>iso</sub>
Bi1	4	0.0	0.3304	0.0	0.980	1.09
Bi2	8	0.9867	0.3310	0.3316	0.969	1.09
Bi3	4	0.0	0.1663	0.5	0.998	1.09
Bi4	8	0.0339	0.1692	0.1659	0.959	1.09
V1	2	0.0	0.0	0.0	0.970	0.4
V2	4	0.9630	0.0	0.3572	0.989	0.4
V3	2	0.5	0.0	0.5	0.990	0.4
V4	4	0.5936	0.0	0.1768	1.007	0.4
O1	8	0.220	0.252	0.092	0.96	2.4
O2	8	0.261	0.256	0.415	0.96	2.4
O3	8	0.657	0.436	0.725	1.07	2.4
O4	4	0.331	0.0	0.040	0.89	1.5
O5	4	0.180	0.0	0.414	0.20	1.5
O6	4	0.309	0.0	0.816	1.00	1.5
O7	4	0.670	0.0	0.087	0.99	1.5
O8	4	0.441	0.0	0.391	0.85	1.5
O9	8	0.703	-0.077	0.777	0.35	2.4
O10	8	-0.080	0.115	0.970	0.44	2.4
O11	8	0.001	0.123	0.345	0.81	2.4
O12	8	0.900	0.394	0.173	1.05	2.4
O13	4	0.0	0.455	0.5	1.01	1.5
GOF =4.08, R <sub>wp</sub> =7.81, R <sub>p</sub> =6.09, R <sub>Bragg</sub> =2.74						

Таблица 1.2.8. Структурные параметры фазы  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , полученной методом синтеза через жидкие прекурсоры (Пр.гр. *C2/m*).

Атом	Кратность	x	y	z	Заселенность	B <sub>iso</sub>
Bi1	4	0.0	0.3286	0.0	0.881	1.57
Bi2	8	0.9841	0.3313	0.3308	0.866	1.57
Bi3	4	0.0	0.1663	0.5	0.899	1.57
Bi4	8	0.030	0.1681	0.1642	0.919	1.57
V1	2	0.0	0.0	0.0	0.969	1.4
V2	4	0.9832	0.0	0.3545	0.991	1.4
V3	2	0.5	0.0	0.5	0.999	1.4
V4	4	0.5631	0.0	0.1768	0.899	1.4
O1	8	0.161	0.255	0.095	0.91	3.3
O2	8	0.244	0.252	0.410	0.96	3.3
O3	8	0.518	0.436	0.735	1.11	3.3
O4	4	0.292	0.0	0.055	0.79	2.0
O5	4	0.074	0.0	0.432	0.27	2.0
O6	4	0.220	0.0	0.771	0.94	2.0
O7	4	0.557	0.0	0.104	0.99	2.0
O8	4	0.426	0.0	0.405	0.85	2.0
O9	8	0.416	-0.001	0.715	0.35	3.3
O10	8	-0.026	0.075	0.957	0.44	3.3



O11	8	-0.014	0.106	0.346	0.81	3.3
O12	8	0.940	0.407	0.187	0.89	3.3
O13	4	0.0	0.455	0.5	0.95	2.0
GOF=5.39, $R_{wp}$ =10.71, $R_p$ =8.20, $R_{Bragg}$ =5.33						

На рис. 1.2.4 представлены смоделированные кристаллические решетки  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , полученного методом твердофазного синтеза (а) и через жидкие прекурсоры (б).

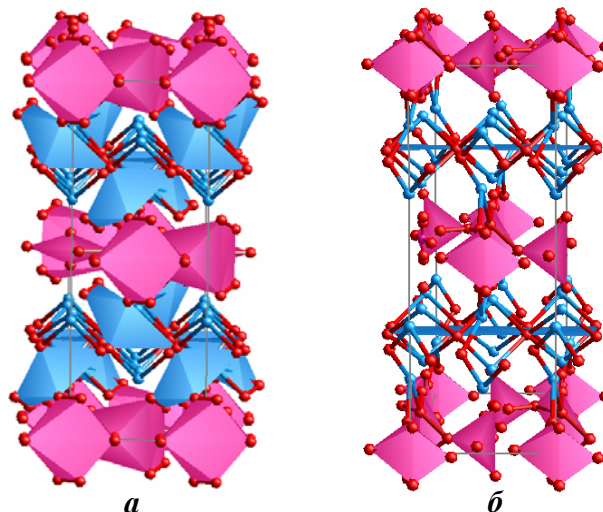


Рис. 1.2.4. Кристаллическая решетка  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , полученного методом твердофазного синтеза (а) и синтеза через жидкие прекурсоры (б).

Светлые (голубые) атомы – висмут, темные (красные) – кислород, ванадий представлен в виде ванадий-кислородных полиэдров.

Уточнение кристаллической структуры образца, кристаллизующегося в моноклинной  $\alpha$ -модификации, представлено на примере твердого раствора состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.9}\text{Cu}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{11-\delta}$ , синтезированного по стандартной керамической технологии. В качестве исходной модели использовались данные [35] для  $\alpha\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  в моноклинной установке: Пр.гр.  $C2/m$ ;  $a=5.598 \text{ \AA}$ ,  $b=15.326 \text{ \AA}$ ,  $c=16.578 \text{ \AA}$ ,  $\beta=89.94^\circ$ . Поскольку Ti и V в силу электронного строения при их статистическом распределении в решетке рентгенографически не различимы, то в расчетах они рассматривались как один металл. Исходная заселенность рассчитывалась из химического состава. Результаты уточнения для состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.9}\text{Cu}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{11-\delta}$  представлены на рис. 1.2.5. Несмотря на неплохие значения R-факторов ( $R_p=4.91$ ,  $R_{wp}=6.98$ ,  $R_{exp}=3.78$ ,  $R_{Bragg}=4.57$ ,  $GOF=1.85$ ) анализ разностных кривых выявил наличие на дифрактограммах твердых растворов некоторых рефлексов, которые не могут быть описаны в рамках данной структуры (врезки (а), (б) на рис. 1.2.5а). Подобные примесные линии были зафиксированы в [22, 49] на дифрактограммах твердых растворов в системе BIFEVOX при малых содержаниях допанта.

Поиск второй фазы, которой бы принадлежали неидентифицированные пики, не дал результата. Поскольку из литературных данных известно, что для систем BIMEVOX характерно удвоение, и даже утроение параметров решётки [50, 51], был проведен бесструктурный полнопрофильный анализ дифракционных данных [52] с различными комбинациями удвоенных и утроенных параметров решетки в рамках орторомбической и моноклинной сингоний. Однако ни в одном случае не было получено удовлетворительного результата. Тогда было сделано предположение об искажении структуры  $\alpha\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  при введении допантов с большими радиусами ( $R_{\text{V}^{5+}}=0.59$ ,  $R_{\text{Ti}^{4+}}=0.64$ ,  $R_{\text{Cu}^{2+}}=0.72\text{\AA}$ ) [53] и понижении симметрии до триклинной (пр.гр.  $P-1$ ). Результат проведенного бесструктурного анализа дифрактограммы образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.9}\text{Cu}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{11-\delta}$  оказался удовлетворительным и представлен на рис. 1.2.5(б). Подобные же результаты получены при уточнении структуры твердых растворов с  $x = 0.025$  и  $x = 0.05$ . Образец с концентрацией допанта  $x = 0.20$  представляет смесь триклинной ( $P-1$ ) и орторомбической ( $Amam$ ) модификаций  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ .

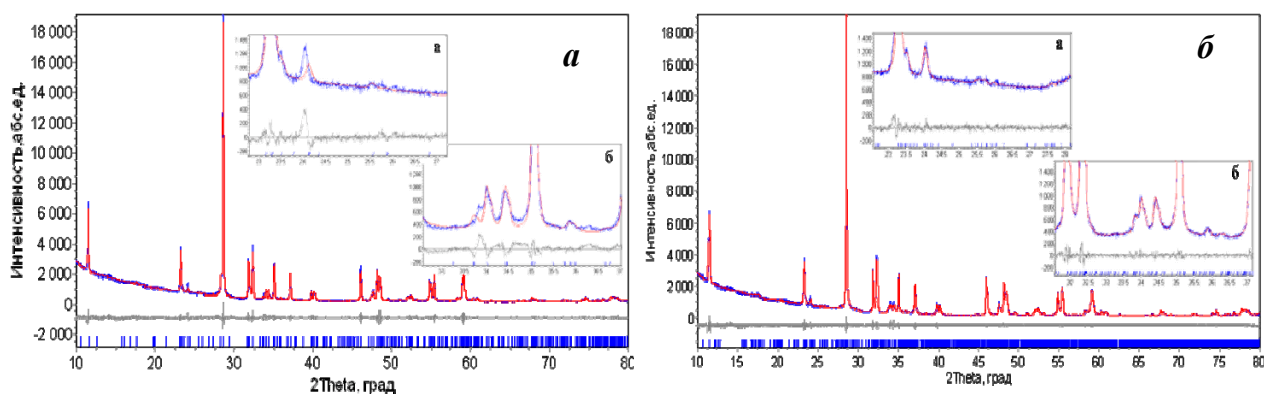


Рис. 1.2.5. Экспериментальный и расчетный дифракционный спектры, их разностная кривая и штрих-диаграмма состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.9}\text{Cu}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{11-\delta}$ , рассчитанные в предположении:  $a$  – моноклинной структуры (пр.гр.  $C2/m$ );  $б$  – триклинной структуры (пр.гр.  $P-1$ ).

На врезках представлены участки спектра с увеличением по оси  $y$ .

Уточнение кристаллической структуры образца, кристаллизующегося в  $\gamma$ -модификации, приведено на примере твердого раствора состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{11-\delta}$ , полученного пиролизом ПСК и твердофазным методами. Уточнение изначально проводилось, исходя из предположения, что твердый раствор образует тетрагональную модификацию BIMEVOX: пространственная группа  $I4/mmm$  (139)  $a = 3.9214(2)\text{\AA}$ ,  $c = 15.5709(4)\text{\AA}$  [43].

На рисунках 1.2.6-1.2.8 приведены экспериментальный, расчетный спектры, штрих-диаграмма и разностная кривая для твердого раствора  $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{11-\delta}$ . Условия синтеза принципиально не изменяют структуру соединения. Наблюдаются различия в профиле пиков и в их положении в соответствии с изменением параметров решетки (табл. 1.2.6).

На дифрактограмме для образца, полученного методом пиролиза ПСК (рис. 1.2.7), заметно уширение брэгговских рефлексов, что свидетельствует о наличии анизотропного размерного уширения. Оценки показали, что размер частиц составляет около 500 нм, а по некоторым выделенным направлениям (006) – менее 500 нм. Для описания профиля можно использовать модель, описываемую формулой Шеррера (ур. 1.2.1), согласно которой размерное уширение может быть записано в виде линейной комбинации сферических гармоник (СФГ):

$$\beta_h = \frac{\lambda}{D_h \cos \theta} = \frac{\lambda}{\cos \theta} \sum_{imp} a_{imp} \nu_{imp}(\Theta_h, \Phi_h), \quad (1.2.1)$$

где  $\beta_h$  – размерный вклад в интегральную ширину рефлекса  $h$ ;

$\nu_{imp}(\Theta_h, \Phi_h)$  – реальные сферические гармоники, нормированные как в работе [54].

Аргументами являются полярные углы вектора  $h$  с привязкой к декартовым координатам.

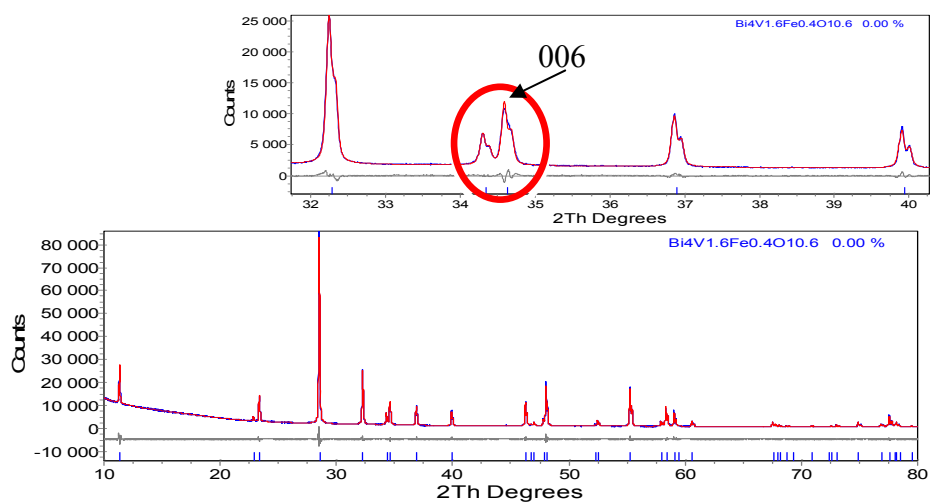


Рис. 1.2.6. Дифрактограмма состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{11-\delta}$  (твердофазный синтез). Красные точки – эксперимент, синяя сплошная кривая – расчет.

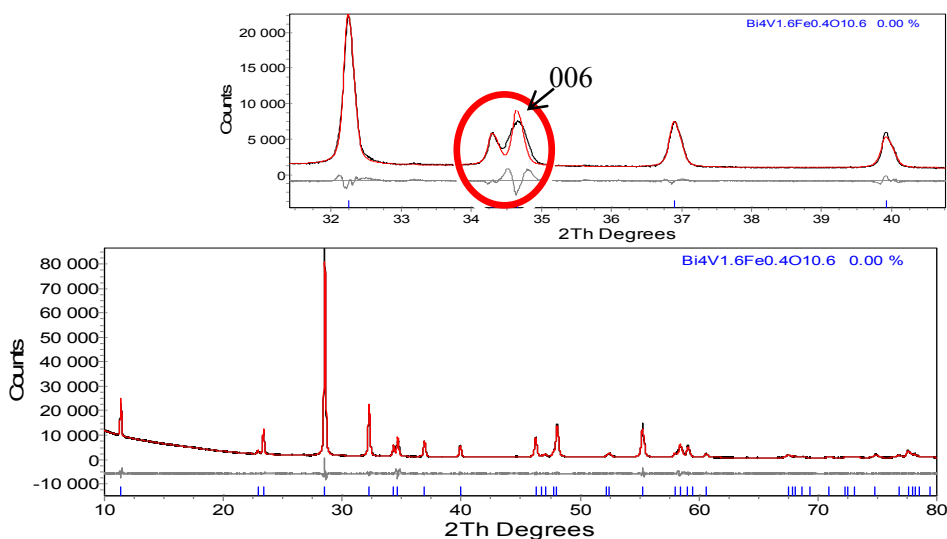


Рис. 1.2.7. Дифрактограмма состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{11-\delta}$  (синтез пиролизом ПСК). Красные точки – эксперимент, черная сплошная кривая – расчет.

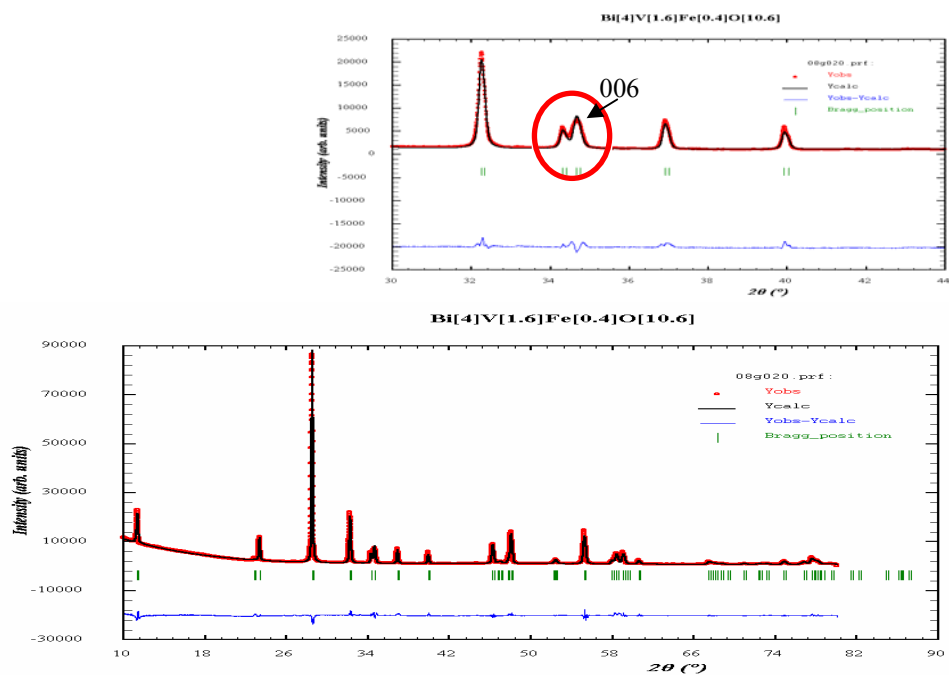


Рис. 1.2.8. Дифрактограмма состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{11-\delta}$  (синтез пиролизом ПСК) с использованием профильной функции ТСН [55].

Красные точки – эксперимент, черная сплошная кривая – расчет.

Уточнение структуры выполнено также для некоторых образцов, синтезированных механохимическим способом. На рис. 1.2.9 и в табл. 1.2.9 представлены результаты расчетов структуры  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Cu}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{11-\delta}$  (аттестован как  $\gamma$ -модификация).

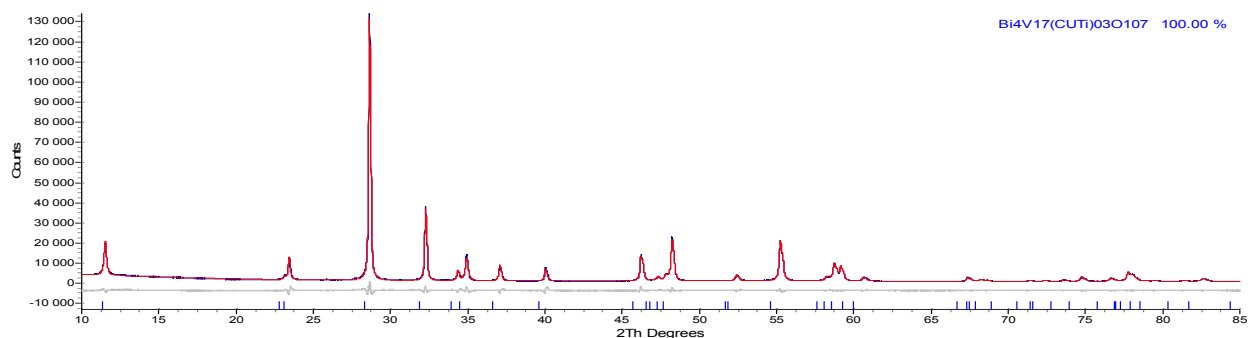


Рис. 1.2.9. Экспериментальный и расчетный дифракционные спектры, их разностная кривая и штрих-диаграмма  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Cu}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{11-\delta}$ , полученного механохимическим способом.

Таблица 1.2.9. Структурные параметры соединения  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Cu}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{11-\delta}$ , полученного механохимическим способом

Атом	Кратность	x	y	z	Заселенность	$B_{\text{iso}}$
Bi	4	0.0	0.0	0.1684	1.13	1.38
V/Ti	4	0.5	0.5	0.0012	0.46	0.93
Cu	4	0.5	0.5	0.0012	0.03	0.93
O1	4	0.0	0.5	0.25	0.91	1.02
O2	4	0.5	0.5	0.0985	0.55	1.02

O3	8	0.5	0.0	0.0365	0.38	1.02
O4	16	0.5	0.3365	-0.0134	0.27	1.02
GOF=2.30; $R_{wp}$ =6.65, $R_p$ =5.54; $R_{Bragg}$ =2.466						

В качестве исходной модели использовались данные [38] для  $\text{Bi}_2\text{Co}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{5.35}$ : Пр.гр.  $I4/mmm$  (139)  $a=3.9225(2)$  Å;  $b=15.4470(8)$  Å. Исходная заселенность рассчитывалась из химического состава. Относительно высокие значения R-факторов связаны с наличием дефектов кристаллической структуры, в частности анализ уширения отражений на дифрактограмме также показал наличие анизотропного размерного уширения. На рис. 1.2.10 представлены расчеты профиля линии (020) в предположении изотропного уширения рефлексов, вызванного уменьшением размеров кристаллитов до ~200 нм до (а) и после (б) учета анизотропии. Для расчета анизотропного уширения линий использовали сферические гармоники (ур. 1.2.1). На рис. 1.2.11 приведена модель кристаллической решетки тетрагонального  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Cu}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{11-\delta}$ .

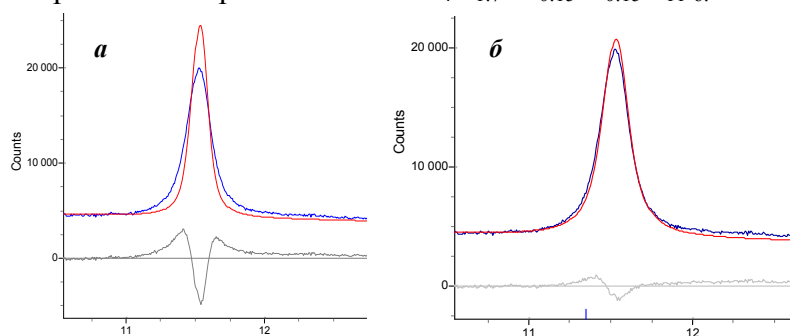


Рис. 1.2.10. Уширение отражения (020) в предположении изотропного уширения рефлексов, вызванного уменьшением размеров кристаллитов до ~200 нм до (а) и после (б) учета анизотропии: уточнение по Ритвелду с использованием изотропной модели (а), уточнение по Ритвелду с использованием сферических гармоник (б)

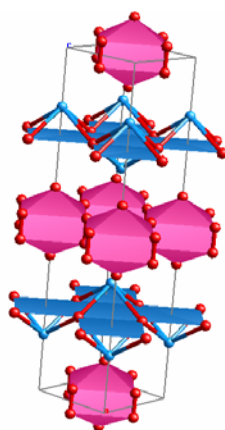


Рис. 1.2.11. Модель кристаллической решетки  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Cu}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{11-\delta}$ , полученного механохимическим способом.

Светлые (голубые) атомы – висмут, темные (красные) – кислород, ванадий и замещающие его металлы представлены в виде металл-кислородных полиэдров.

На рис. 1.2.12-1.2.14 и в табл. 1.2.10 представлены результаты расчетов для синтезированного механохимически  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$ . После конечной стадии синтеза при съемке со скоростью 2 град/мин. образец был отнесен к  $\gamma$ -модификации. Для уточнения структуры по методу Ритвелда была проведена повторная съемка с большей экспозицией в точке, в результате чего структура образца была отнесена к орторомбической фазе с группой симметрии *Aba2*. Поэтому в качестве исходной модели использовались данные [38] для  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$ , Пр.гр. *Aba2* (41):  $a = 5.602(2) \text{ \AA}$ ;  $b = 15.269(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.5250(8) \text{ \AA}$ . Поскольку Fe и V в силу электронного строения при статистическом распределении в решетке, как и другие металлы, рентгенографически неразличимы, то в расчетах они рассматривались как один металл. Исходная заселенность рассчитывалась из химического состава (табл. 1.2.10).

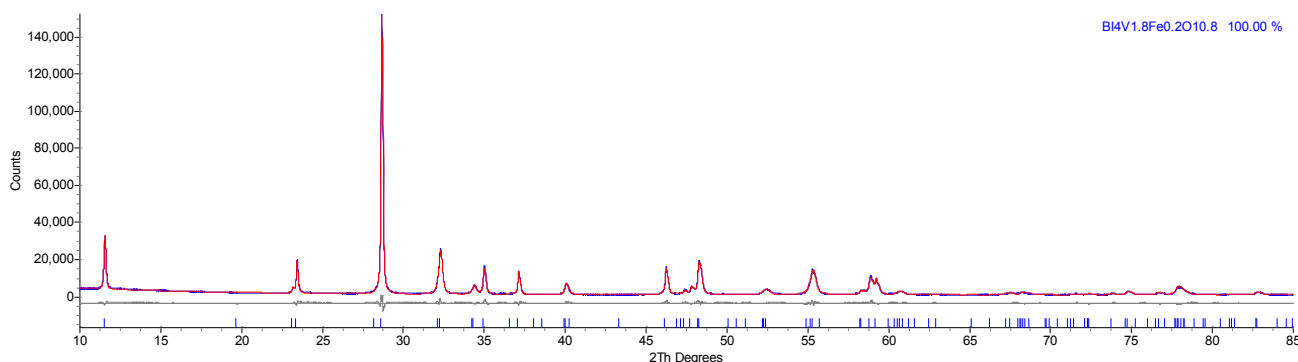


Рис. 1.2.12. Экспериментальный и расчетный дифракционные спектры, их разностная кривая и штрих-диаграмма  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$ , полученного механохимическим способом.

Таблица 1.2.10. Структурные параметры соединения,  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$ , полученного механохимическим способом

Атом	Кратность	X	y	Z	Заселенность	$B_{\text{iso}}$
Bi	8	0.5068	0.1688	0.0	1.12	1.01
V/Fe	4	0.0670	0.0	-0.0446	1.01	0.88
O1	8	0.254	0.256	0.254	0.99	1.42
O2	8	0.276	0.512	0.364	1.02	1.42
O3	8	-0.085	-0.103	0.106	0.98	1.42
GOF=2.95; $R_{\text{wp}}$ =6.46, $R_{\text{p}}$ =4.87; $R_{\text{Bragg}}$ =2.04						

На рис. 1.2.13 представлены расчеты профиля линии (020) в предположении анизотропного уширения рефлексов, вызванного уменьшением размеров кристаллитов до ~200 нм до (а) и после (б) учета анизотропии. Для расчета анизотропного уширения линий использовали сферические гармоники.

На рис. 1.2.14. представлена кристаллическая решетка  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$ , полученного механохимическим способом.

По результатам уточнения структуры полнопрофильным анализом рассчитаны параметры элементарной ячейки (табл. 1.2.11-1.2.12).

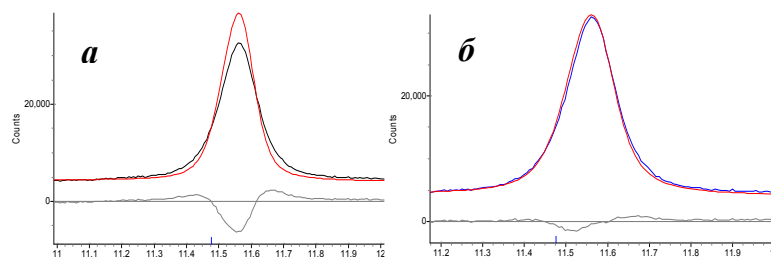


Рис. 1.2.13. Уширение отражения (020) в предположении изотропного уширения рефлексов, вызванного уменьшением размеров кристаллитов до ~200 нм до (а) и после (б) учета анизотропии: уточнение по Ритвелду с использованием изотропной модели (а), уточнение по Ритвелду с использованием сферических гармоник (б).

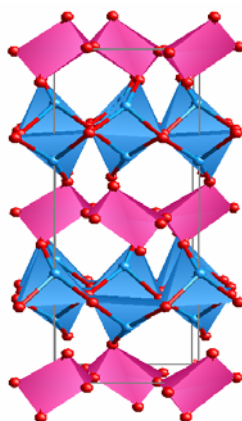


Рис. 1.2.14. Модель кристаллической решетки  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$ , полученного механохимическим способом. Светлые (голубые) атомы – висмут, темные (красные) – кислород, ванадий и замещающие его металлы представлены в виде металл-кислородных полиэдров.

Таблица 1.2.11. Параметры элементарных ячеек образцов  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{11-\delta}$ , полученных различными методами, по данным уточнения структуры по Ритвелду.

Метод синтеза	Симметрия, пр.гр.	$a$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>
твёрдофазный	тетрагональная, $I4/mmm$	3.9184	15.530	238.44
пиролиз ПСК	тетрагональная, $I4/mmm$	3.9227	15.518	238.78

Таблица 1.2.12. Параметры элементарных ячеек твердых растворов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cu}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$  по данным уточнения структуры по Ритвелду.

Состав, $x$	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$\alpha$ , °	$\beta$ , °	$\gamma$ , °	$R_{\text{exp}}$ , %	$R_p$ , %	$R_{\text{wp}}$ , %
0.025	5.5896	15.279	16.600	89.40	89.87	89.47	3.15	3.20	4.18
0.05	5.5861	15.307	16.628	89.32	89.95	89.45	3.16	3.26	4.27
0.10	5.5794	15.322	16.626	89.35	90.07	89.43	3.16	3.21	4.19

Для всех остальных образцов расчет параметров осуществлялся с помощью программного пакета Celref в соответствующей кристаллографической установке согласно табл. 1.2.6. Метод полнопрофильного анализа является намного более точным, т.к. для его выполнения рентгенограммы снимаются с большой выдержкой в точке, поэтому результаты расчетов различными методами несколько расходятся, однако основная тенденция изменения параметров при допировании различными заместителями понятна.

Для графического представления результатов (рис. 1.2.15-1.2.20) параметр  $a$  ( $b$ ) для тетрагональной модификации умножен на  $\sqrt{2}$ , объем – на 2 для приведения значений к одной системе координат. Показано, что объем элементарной ячейки всех синтезированных твердых растворов растет с увеличением содержания допанта независимо от структурной модификации. Так как известно [32], что замещение происходит по подрешетке ванадия, это вполне объяснимо с точки зрения значений ионных радиусов заместителей – радиусы всех использованных в данной работе заместителей больше по значению радиуса ванадия (табл. 1.2.13) [53].

Табл. 1.2.13. Значения ионных радиусов [53].

Ион (к.ч. б)	Ионный радиус, нм
$\text{Fe}^{3+}$	0.55
$\text{Nb}^{5+}$	0.64
$\text{Cr}^{3+}$	0.615
$\text{Cu}^{2+}$	0.62
$\text{Ti}^{4+}$	0.605
$\text{V}^{5+}$	0.54
$\text{Bi}^{3+}$	1.02

Для всех твердых растворов BIMEVOX с увеличением содержания допантов характерно сближение параметров решетки  $a$  и  $b$  в области, соответствующей орторомбической модификации (при низком содержании допанта) до значения, характерного для тетрагональной модификации (когда  $a = b$ ). На основе этого можно сделать вывод, что при увеличении содержания допанта происходит постепенное плавное «увеличение» симметрии, в связи с чем часто трудно четко провести границу между моноклинной (или орторомбической) и тетрагональной модификациями.

В области существования тетрагональной модификации при увеличении содержания заместителей в целом происходит уменьшение этих параметров. При этом в диапазоне концентрации допанта до  $x = 1.0$  параметр  $c$  увеличивается в среднем в 3-4 раза сильнее, чем уменьшаются два других параметра. По всей видимости, он является определяющим при изменении объема элементарной решетки, поэтому она расширяется симбатно с увеличением содержания допанта.



Соответствующие параметры элементарной решетки образцов одного состава, полученных по стандартной керамической технологии и с использованием жидких прекурсоров, так же как и с помощью механоактивации (рис. 1.2.20), различаются незначительно, то есть метод синтеза не оказывает значительного влияния на кристаллографические характеристики материала. Подобные результаты наблюдаются не только для твердых растворов, но и для самого  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  (табл. 1.2.14).

Таблица 1.2.14. Параметры элементарных ячеек  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , полученного различными способами.

Метод синтеза	Симметрия, Пр.гр.	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
твердофазный	орторомбическая, $Amam$	5.595	15.253	5.529	471.85
пиролиз ПСК	моноклинная, $C2/m$	5.613	15.284	16.606	1424.50

Необходимо отметить, что для ряда BIMEVOX в литературе отсутствуют сведения как о границах областей существования твердых растворов, так и их полиморфных модификаций. Например, для системы  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cu}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$  по данным работы [48] известно лишь, что при суммарном значении концентрации введенных допантов (Cu и Ti)  $x = 0.2$  образуется твердый раствор соответствующий  $\gamma$ -модификации ванадата висмута. Наше исследование вносит коррективы в эти данные.

Синтез серий твердых растворов выполнялся в ряде случаев повторно. Оказалось, что твердые растворы BIFEVOX при  $x > 0.5$  могут кристаллизоваться в орторомбической симметрии, характерной для  $\alpha$ -модификации (пр.гр.  $Aba2$ ) при сохранении однофазности образца, что ранее наблюдалось также авторами [44] для BIMGVOX при  $x > 0.5$ , однако не указывалось причин этого понижения симметрии.

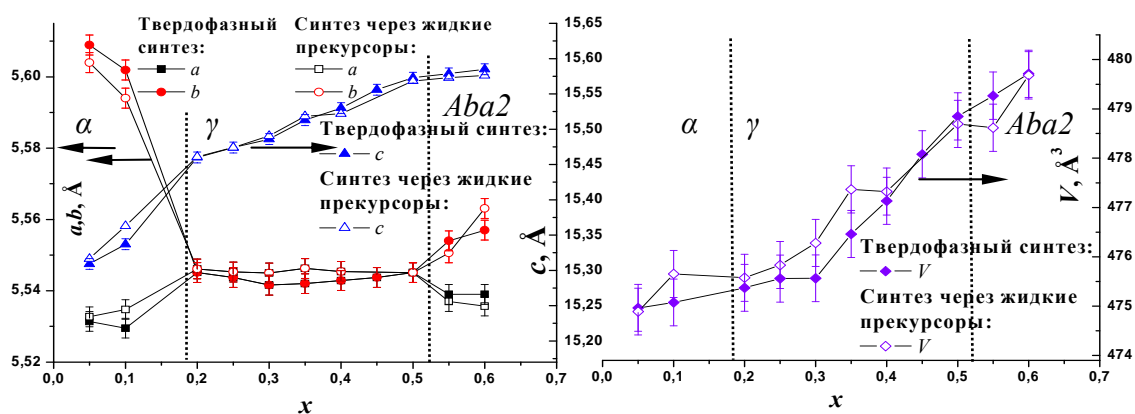


Рис. 1.2.15. Зависимость параметров и объема элементарной ячейки от состава твердых растворов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ , синтезированных различными методами.

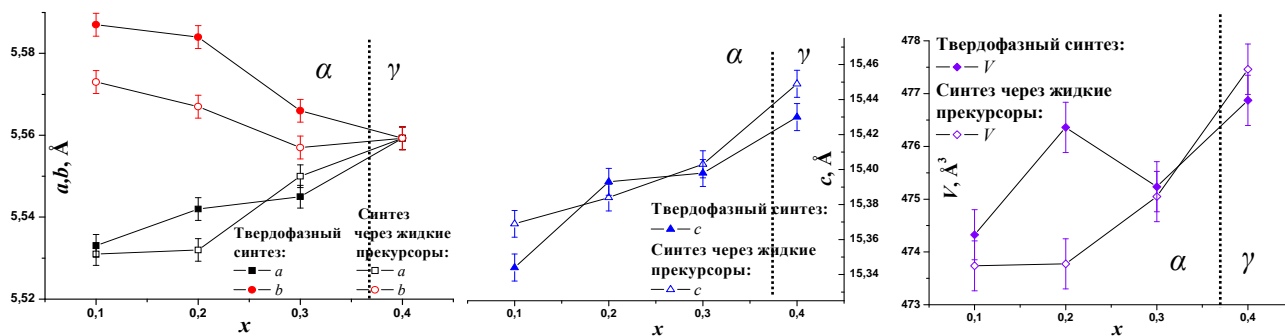


Рис. 1.2.16. Рентгенографические характеристики твердых растворов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_{11-\delta}$ , синтезированных различными методами.

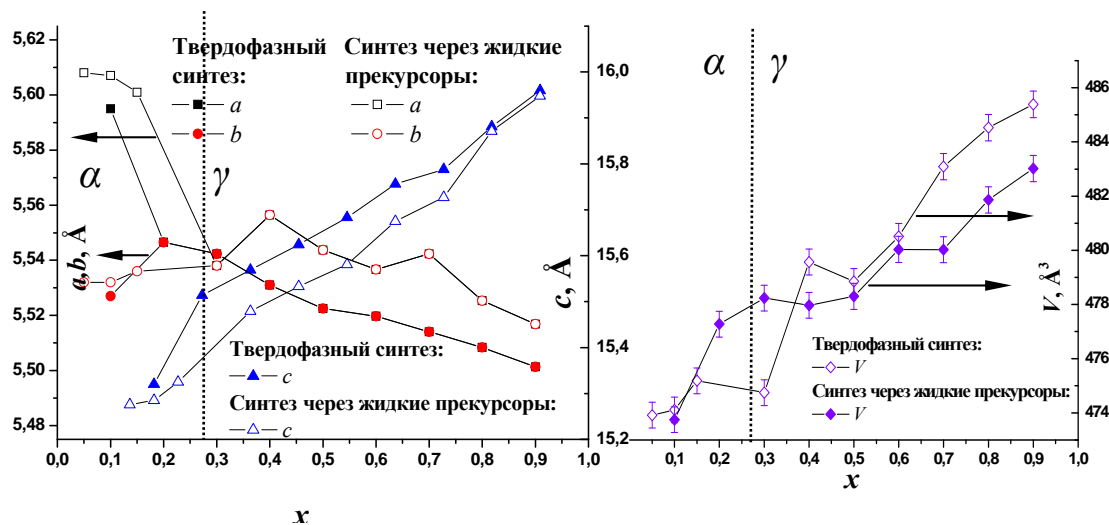


Рис. 1.2.17. Рентгенографические характеристики твердых растворов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11-\delta}$ , полученных различными методами.

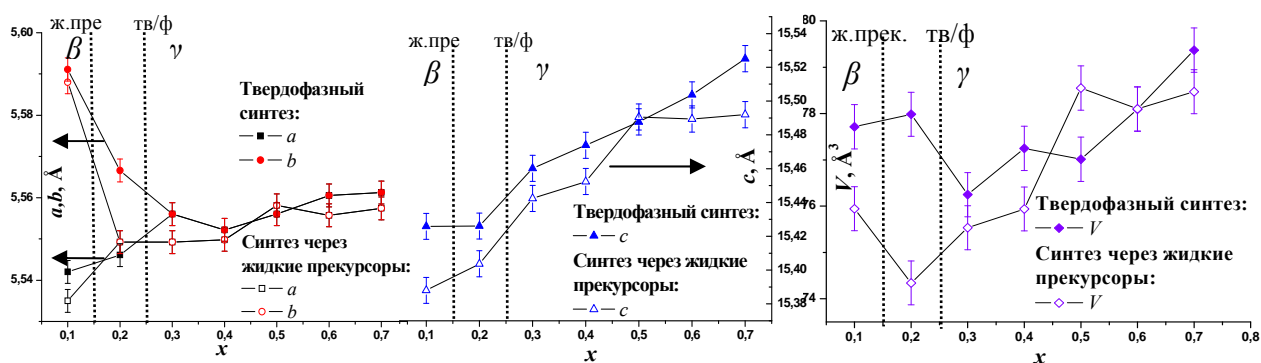


Рис. 1.2.18. Рентгенографические характеристики твердых растворов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cr}_{x/2}\text{Fe}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ , синтезированных различными методами.

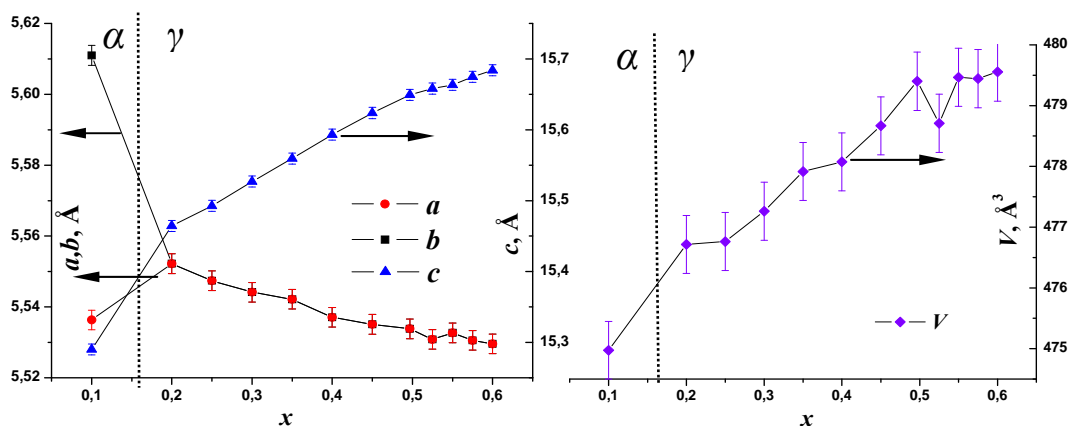


Рис. 1.2.19. Рентгенографические характеристики твердых растворов

$\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ , синтезированных твердофазным методом.

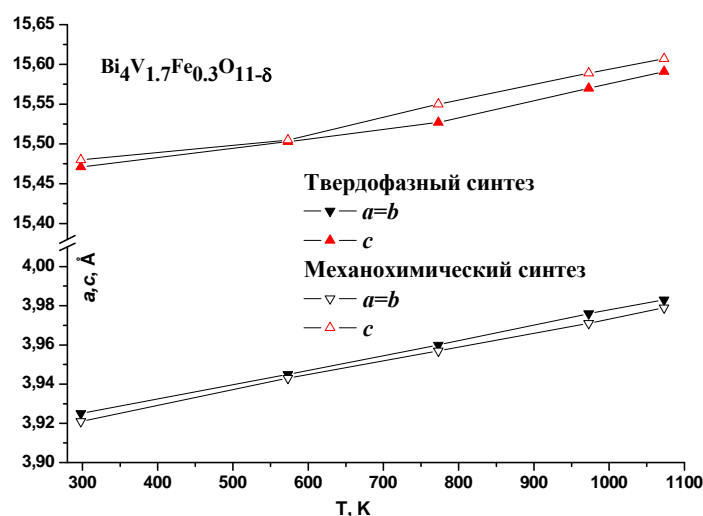


Рис. 1.2.20. Параметры элементарной ячейки образцов  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ ,

синтезированных механохимическим и классическим твердофазным методами.

Таким образом, выявлено, что метод синтеза оказывает незначительное влияние на кристаллографические характеристики твердых растворов. Увеличение содержания допанта с большим ионным радиусом приводит к увеличению объема кристаллической решетки, связанного с увеличением параметра, характеризующего направление, перпендикулярное слоям  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  и  $[\text{VO}_{3.5}\square_{0.5}]^{2-}$  в структуре BIMEVOX. Концентрационные границы трех структурных модификаций являются типичными для BIMEVOX. При низкой концентрации допанта твердые растворы кристаллизуются в моноклинной или орторомбической сингонии; при высокой концентрации – в тетрагональной. Для BICUTIVOX при  $x \leq 0.1$  характерно понижение симметрии до триклинной (Пр.гр.  $P-1$ ). BIFEVOX при  $x = 0.55-0.7$  может кристаллизоваться как в тетрагональной, так и в орторомбической (Пр.гр.  $Aba2$ ) модификации. BINBVOX при

$x = 0.5-0.15$  при синтезе различными методами может иметь структуру либо моноклинной (Пр.гр.  $C2/m$ ), либо орторомбической (Пр.гр.  $Aba2$ )  $\alpha$ -модификации.

### 1.2.3. Физико-химические характеристики порошков BIMEVOX

#### 1.2.3.1. Структурные и размерные характеристики порошков при варьировании термодинамических параметров среды и условий получения

Характеристики синтезированных порошков устанавливались комплексом современных физико-химических методов.

Наличие структурных фазовых переходов и температуры, при которых они происходят, были определены методом дилатометрического анализа. В качестве примера на рис. 1.2.21 представлена дилатометрическая кривая для образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{11-\delta}$ . Выявлено, что все фазовые переходы являются обратимыми и кинетически заторможенными. При увеличении содержания допанта температуры  $\alpha \leftrightarrow \beta$  и  $\beta \leftrightarrow \gamma$  переходов уменьшаются, при этом температуры фазового перехода  $\gamma \rightarrow \gamma'$  увеличиваются (табл. 1.2.14), т.е. расширяется температурная область существования тетрагональной  $\gamma$ -модификации.

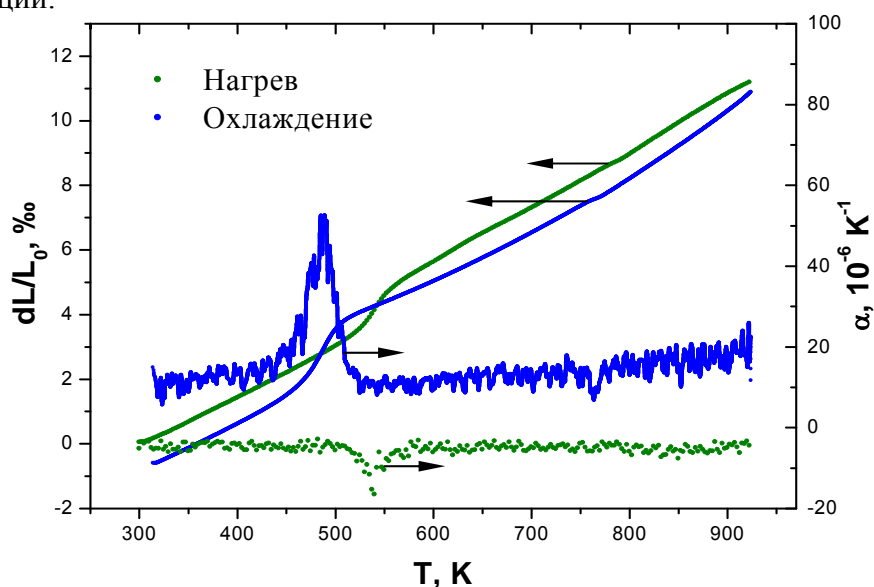


Рис. 1.2.21. Дилатометрическая кривая  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{11-\delta}$ .

Таблица 1.2.14. Температуры фазовых переходов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{x/2}\text{M}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ , определенные дилатометрическим методом.

Состав, Me	Синтез	Модификация при $t_{\text{комн.}}$ по РФА	Состав, $x$	Температура фазового перехода, К		
				$\alpha \rightarrow \beta$	$\beta \rightarrow \gamma$	$\gamma \rightarrow \gamma'$
Fe	тв/ф	$\alpha$ (Пр.гр. $C2/m$ )	0.05	651	820	-
			0.1	515	784	-
			0.125	481	780	-

		$\beta$ (Пр. гр. <i>Amam</i> )	0.175	-	763	-
			0.2	-	764	-
		$\gamma$ (Пр.гр. <i>I4/mmm</i> )	0.3	-	-	760
			0.4	-	-	850
			0.6	-	-	887
	пиролиз ПСК	$\gamma$ (Пр.гр. <i>I4/mmm</i> )	0.2			590
			0.4	-	-	715
			0.5	-	-	-
CuTi	тв/ф, закалка	$\alpha$ (Пр.гр. <i>P-I</i> )	0.025	669	818	-
			0.05	671	811	-
			0.075	655	799	-
			0.1	648	773	-
		$\alpha$ (Пр.гр. <i>C2/m</i> )	0.125	617	765	-
		$\beta$ (Пр. гр. <i>Amam</i> )	0.2	-	-	-
		$\gamma$ (Пр.гр. <i>I4/mmm</i> )	0.25	-	-	-
Nb	тв/ф	$\alpha$ (Пр.гр. <i>C2/m</i> )	0.1	512	781	-

Фазовый переход  $\gamma \rightarrow \gamma'$  описан в литературе как переход типа порядок-беспорядок [56, 57], связанный с разупорядочением «естественных» вакансий в кислородной подрешетке при нагревании. Однако, он является мало изученным в связи с тем, что наблюдается не для всех образцов, кристаллизующихся в тетрагональной  $\gamma$ -модификации. С другой стороны, наличие этого структурного перехода характерно для большинства образцов твердых растворов VIMEVOX, исследованных в настоящей работе и кристаллизующихся в  $\gamma$ -модификации при комнатной температуре, и сопровождается сменой угла наклона зависимости общей электропроводности от температуры и изменением энергии активации общей проводимости (раздел 1.2.4.2). На дилатометрической кривой фазовый переход  $\gamma \rightarrow \gamma'$  сопровождается слабой сменой угла наклона температурной зависимости длины образца, и изменением ЛКТР в температурной области шириной 50-100 К. В качестве примера на рис. 1.2.22 приведена дилатометрическая кривая для образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$ , синтезированного методом пиролиза ПСК. Как видно, в данном случае наблюдается отсутствие фазовых переходов, сопровождаемых резким изменением линейных размеров. Таким образом, для этой системы соблюдается очень важное требование по неизменности ЛКТР для материалов электрохимических устройств.

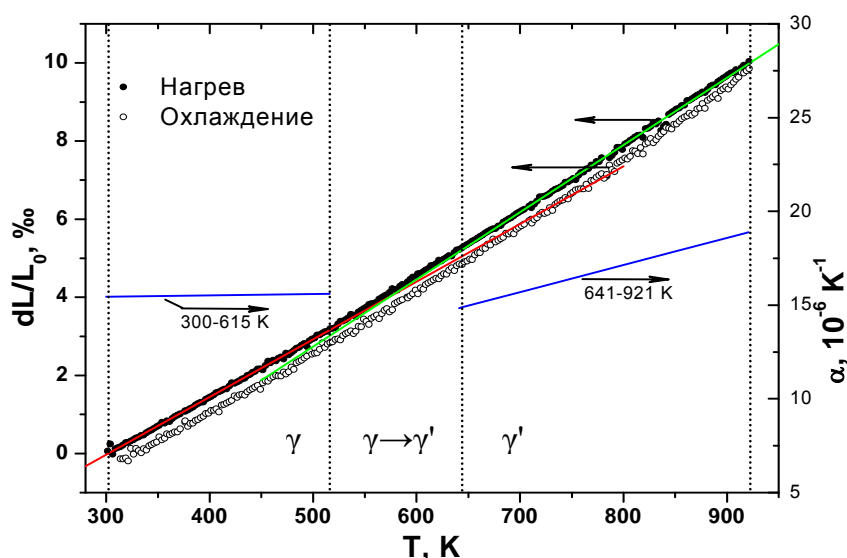


Рис. 1.2.22. Дилатометрическая кривая образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$ , синтезированного методом пиролиза ПСК.

Дополнительно последовательность фазовых превращений и температуры переходов исследованы независимым методом с помощью метода высокотемпературного РФА. Примеры спектров дифрактограмм в интервале температур 303-1023 К приведены на рис. 1.2.23. Такое представление данных позволяет наблюдать малейшие изменения в структуре образца при изменении температуры. К примеру, твердый раствор состава  $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.6}\text{V}_{1.4}\text{O}_{11-\delta}$  при нагревании претерпевает фазовый переход  $A_{\text{mat}} \rightarrow I4/mmm$ , который является обратимым и протекает в обратном направлении при охлаждении. Это сопровождается соответствующим изменением вида дифрактограмм в определенных температурных интервалах (рис. 1.2.23). Как видно из табл. 1.2.15, значения температур переходов, определенные методами дилатометрии и высокотемпературного РФА, неплохо коррелируют между собой.

Табл. 1.2.15. Значения температур фазовых переходов, определенные методами дилатометрии и ВТ РФА при нагреве.

Состав BIMEVOX		$T_{\text{ф.п.}} \alpha \rightarrow \beta, \text{ K}$		$T_{\text{ф.п.}} \beta \rightarrow \gamma, \text{ K}$	
ME	$x$	РФА	Дилатометрия	РФА	Дилатометрия
CuTi	0.05	718	733	808	823
	0.1	718	748	778	773

С помощью метода высокотемпературного РФА не только определены температуры фазовых переходов, но также выявлены особенности структуры некоторых твердых растворов BIMEVOX при повышенных температурах.

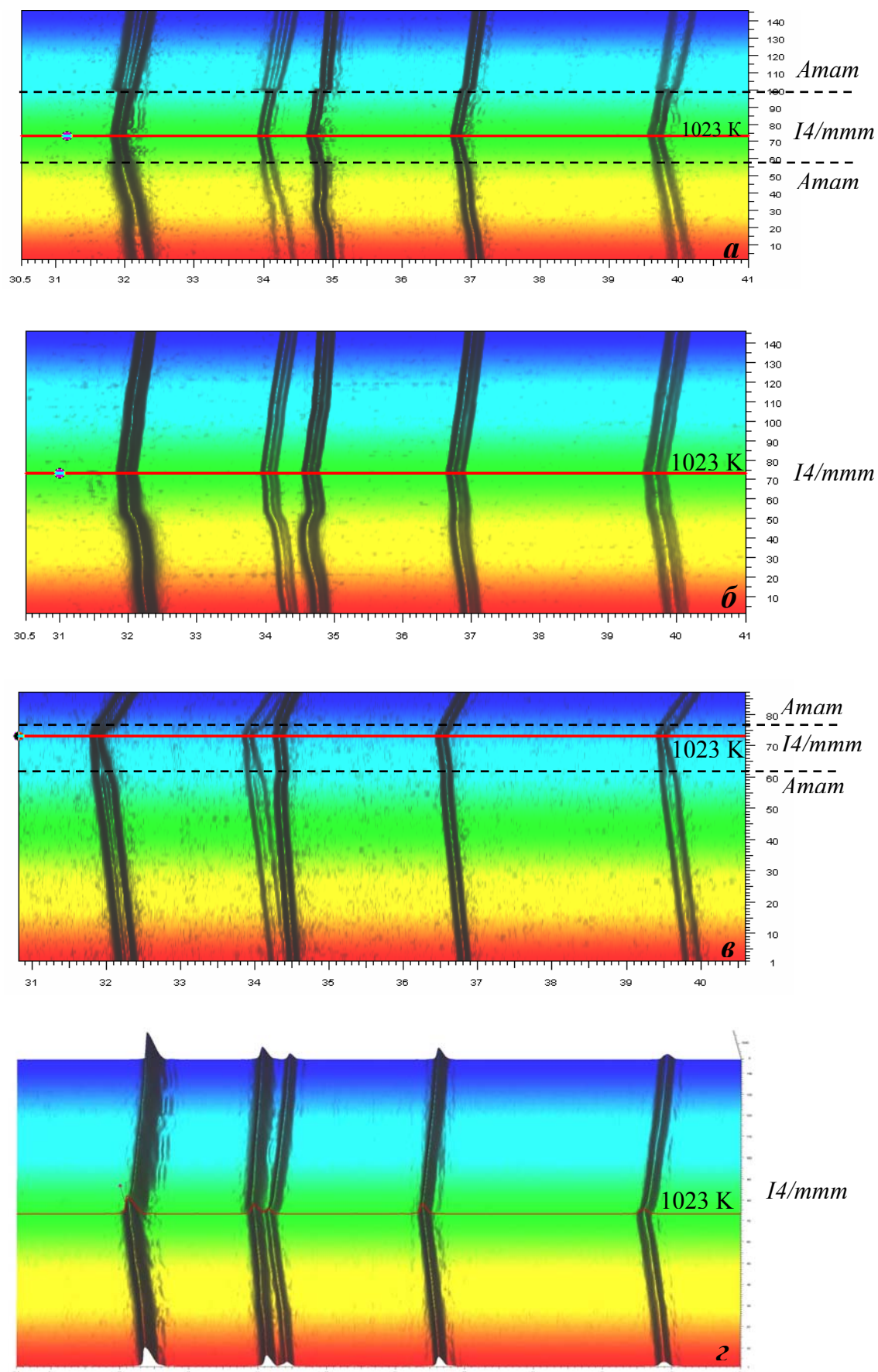


Рис. 1.2.23. Температурные зависимости дифрактограмм:

*a* –  $Bi_4V_{1.7}Cr_{0.3}O_{11-\delta}$ ; *б* –  $Bi_4Cr_{0.3}Fe_{0.3}V_{1.4}O_{11-\delta}$ ; *в* –  $Bi_4Fe_{0.6}V_{1.4}O_{11-\delta}$ ; *г* –  $Bi_4Nb_{0.6}V_{1.4}O_{11-\delta}$  в интервале 303-1023 К (нагрев-охлаждение, скорость изменения температуры 0.5 град/с).



К примеру, для образца состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ , аттестованного при комнатной температуре как орторомбическая  $\beta$ -модификация  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , и отожженного перед проведением анализа, выявлено, что изначально сложный оксид находился в орторомбической модификации с очень близкими параметрами или в состоянии, пограничном между орторомбической и тетрагональной модификациями. Линии (200) и (020) на рентгенограмме не разрешались, давая один широкий пик. После цикла нагрев-охлаждение в неизотермическом режиме образец переходит в более устойчивую орторомбическую модификацию – линии становятся более разрешенными, разница между параметрами  $a$  и  $b$  становится более существенной. Тем не менее, при изменении соотношения значений параметров элементарной ячейки объем ее остается неизменным за счет уменьшения параметра  $c$ . По результатам расчетов построены зависимости параметров элементарной ячейки от температуры (рис. 1.2.24).

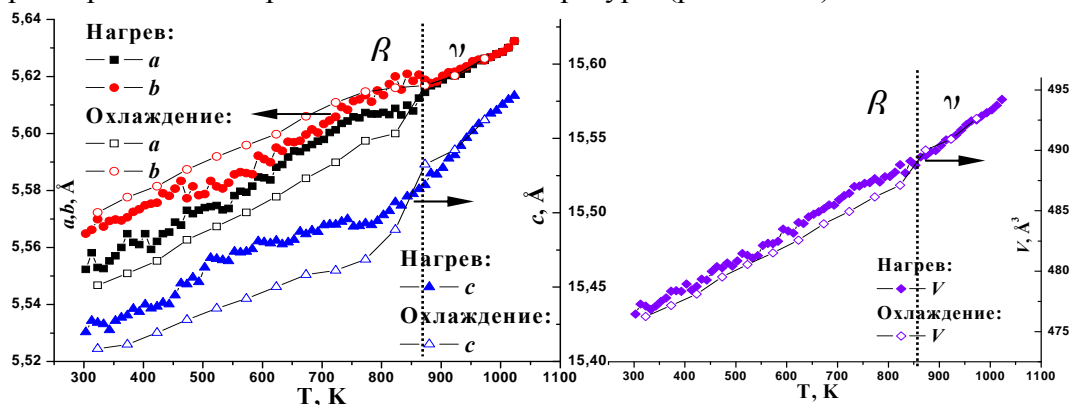


Рис. 1.2.24. Зависимости параметров элементарной ячейки  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  от температуры.

Иначе себя ведут образцы твердых растворов BICRFEVOX. Структура их после цикла нагрев-охлаждение остается неизменной. Однако параметры элементарной ячейки при нагреве меняются неравномерно, о чем свидетельствует непараллельное смещение пиков на дифрактограммах, что сопровождается монотонным увеличением объема решетки. Наиболее сильно это проявляется для параметра  $c$ , для которого также характерно наибольшее изменение при нагревании (разд. 1.2.2). Такое неравномерное изменение параметров элементарной ячейки выявлено для ряда образцов BICRFEVOX, аттестованных при комнатной температуре как тетрагональная  $\gamma$ -модификация (рис. 1.2.25).

Корректность определения при данной скорости изменения температуры (выдержка перед съёмкой на заданной температуре 30 секунд, скорость нагрева 0.5 градусов в секунду) подтверждается совпадением результатов с данными, полученными при съемке с длительными выдержками (1 час) (рис. 1.2.25).



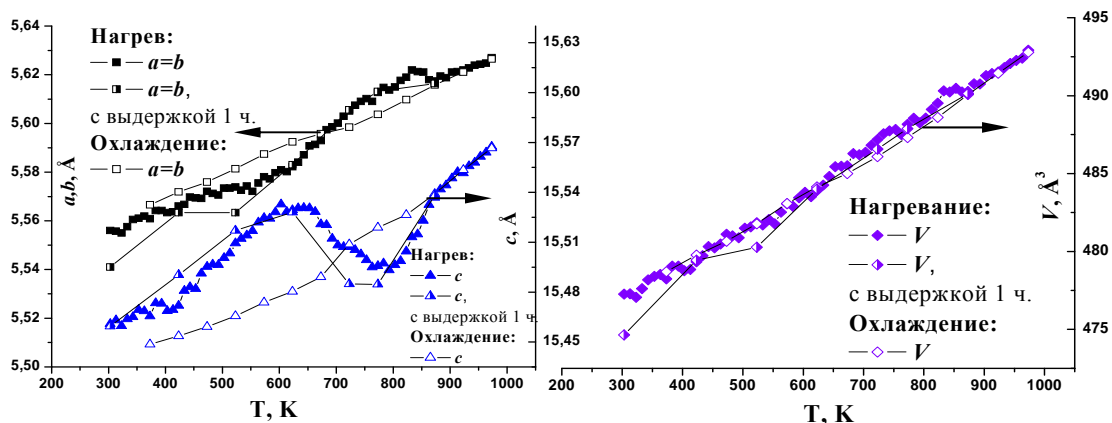


Рис. 1.2.25. Зависимость параметров кристаллической решётки от температуры

для твердого раствора состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Cr}_{0.15}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{11-\delta}$ .

Такое же немонотонное изменение параметров, когда для одного из них наблюдалось изменение знака наклона температурной зависимости, было обнаружено ранее для  $\text{Bi}_4\text{Mg}_{0.6}\text{V}_{1.4}\text{O}_{10.79-\delta}$ , также аттестованного как тетрагональная  $\gamma$ -модификация [44]. Авторы объяснили описанный эффект тем, что два «внутри-слойных» параметра ( $a$ ,  $b$ ) определяются расстояниями внутри достаточно жесткого висмутового слоя, третий же параметр ( $c$ ) связан с межслоевым расстоянием, которое зависит от изменений в ванадатном слое. Таким образом, по мнению [44], наблюдаемый характер изменения параметров определяется изменениями структуры и состава в ванадатном слое в температурном интервале 773-973 К.

Неравномерное изменение параметра  $c$  выявлено также для образца состава  $\text{Bi}_4\text{Fe}_{0.6}\text{V}_{1.4}\text{O}_{11-\delta}$ , имеющего орторомбическую решетку. При нагревании до температуры 840 К структура сохраняется, и происходит лишь термическое расширение образца, структурные изменения с постепенным сближением значений параметров  $a$  и  $b$  происходят в температурном интервале 840-970 К. При этом ход зависимостей воспроизводится при нагреве и охлаждении образца, то есть структура данного твердого раствора остается стабильной после цикла нагрев-охлаждение (рис. 1.2.26).

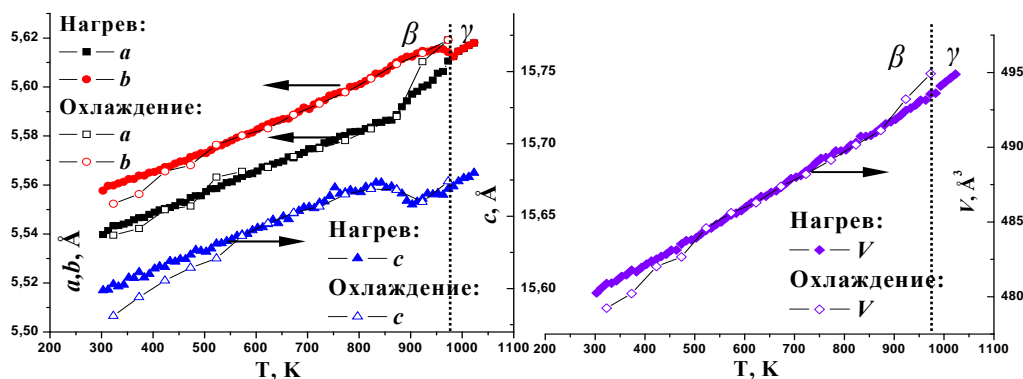


Рис. 1.2.26. Зависимость параметров кристаллической решётки от температуры

для твердого раствора состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{11-\delta}$ .

На примере образцов BINBVOX ( $x = 0.6; 0.9$ ) исследовано изменение параметров элементарной ячейки в температурном интервале 300-1100 К при различных значениях парциального давления кислорода (рис. 1.2.27). Нагрев и охлаждение вели со скоростью 0.5 К/с, съемку осуществляли через 10 К в интервале 303-1023 К. Время остановки на каждой температуре составляло 30 с. В данном эксперименте нагрев проводили при  $\lg P_{O_2} = -0.67$  (атм), охлаждение при  $\lg P_{O_2} = -2$  (атм). Разница параметров при нагреве и охлаждении при различном парциальном давлении кислорода связана со взаимодействием образца с остаточным кислородом среды в связи с наличием дефектов в подрешетке кислорода. По всей видимости, в большем вакууме дефектность увеличивается, поэтому объем кристаллической решетки уменьшается. Однако изменение параметров и объема ячейки является линейным при различном парциальном давлении кислорода и аналогично соответствующему изменению в атмосфере воздуха.

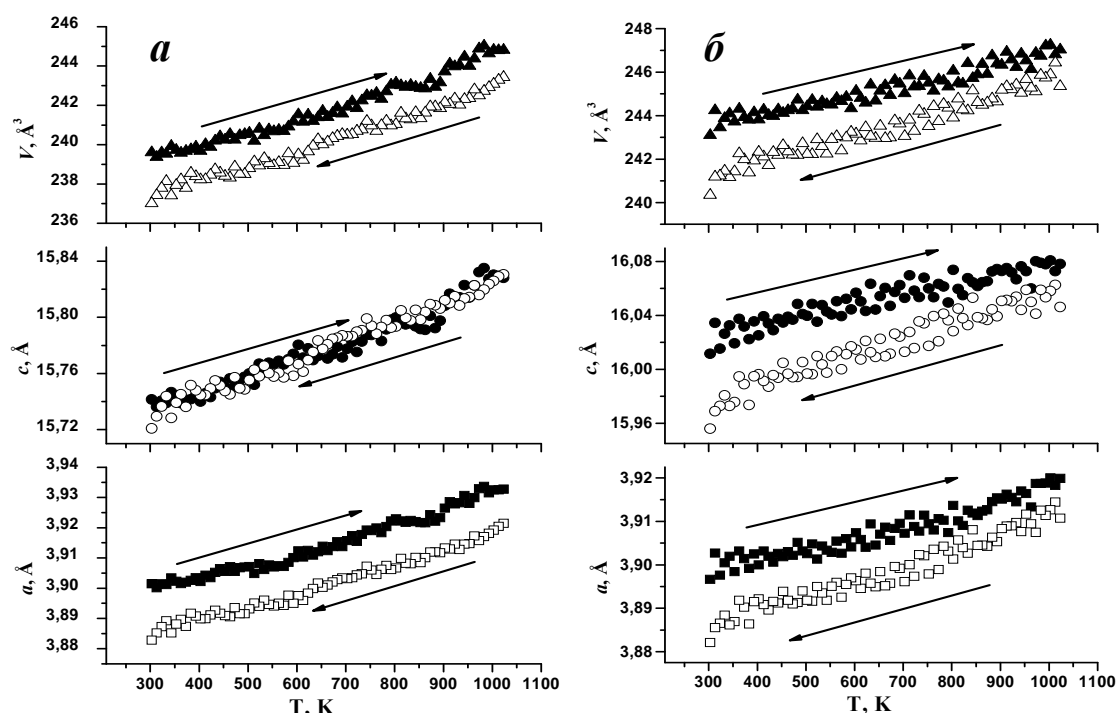


Рис. 1.2.27. Параметры элементарной ячейки  $Bi_4V_{2-x}Nb_xO_{11-\delta}$ :

а)  $x = 0.6$ ; б)  $x = 0.9$ . Черные точки – нагрев при  $\lg P_{O_2} = -0.67$  (атм),  
не закрашенные точки – охлаждение при  $\lg P_{O_2} = -2$  (атм).

Структура твердых растворов в более глубоком вакууме исследована на примере образца  $Bi_4V_{1.7}Fe_{0.3}O_{11-\delta}$ , аттестованного при комнатной температуре в атмосфере воздуха как тетрагональная модификация (рис. 1.2.28-1.2.29). Изменение тетрагональной структуры BIFEVOX на орторомбическую происходит в среде с низким содержанием кислорода (при  $\lg P_{O_2} = -18.0$  (атм)) и при температуре выше 770 К. Тем не менее, во всем исследованном интервале температур  $298 \leq T, K \leq 1073$  и парциальных давлений кислорода  $-\lg P_{O_2} \text{ (атм)} \leq -0.667$  не происходит разложение образца. Таким образом,

интервал устойчивости BIFEVOX значительно шире, чем для  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{11}$ , оцененный по данным кулонометрического титрования Хартоном с сотр. [58]. Например, при  $T=973\text{ K}$   $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$  разлагается уже при  $\lg P_{\text{O}_2}=-1.4$  (атм), тогда как  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  остается стабильным при  $\lg P_{\text{O}_2}=-18$  (атм).

Таким образом, наибольшей стабильностью при изменении температуры обладают образцы твердых растворов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  при  $x = 0.25-0.50$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11-\delta}$  при  $x = 0.3-0.9$ . В этих концентрационных интервалах твердые растворы кристаллизуются в тетрагональной  $\gamma$ -модификации и при нагревании претерпевают одно фазовое изменение типа  $\gamma \leftrightarrow \gamma'$ , которое не сопровождается сильным изменением линейных размеров образца. Для твердых растворов с небольшим содержанием металла допанта, которые имеют моноклинную или орторомбическую структуру, характерно протекание последовательных обратимых фазовых переходов  $\alpha \leftrightarrow \beta \leftrightarrow \gamma$ .

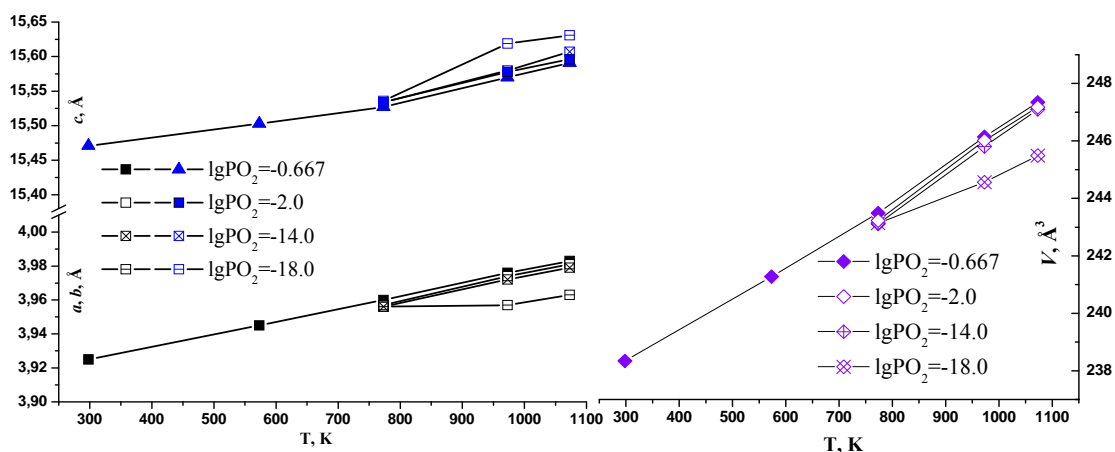


Рис. 1.2.28. Температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  при различном парциальном давлении кислорода.

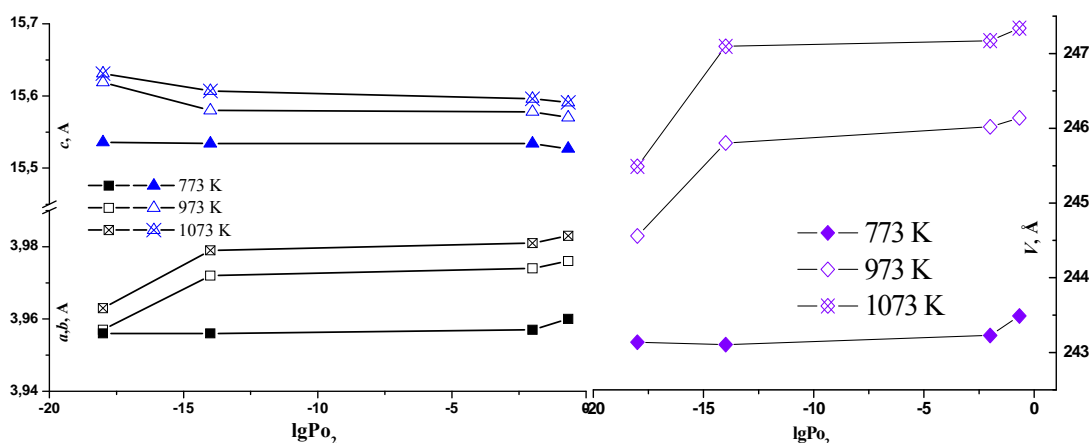


Рис. 1.2.29. Барические зависимости параметров и объема элементарной ячейки  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  при различных температурах.

Из литературных данных известно, что использование различных методик синтеза сложных оксидов через жидкие прекурсоры [59, 60, 61, 62, 63] позволяет получать

мелкокристаллические порошки [27, 35, 64, 65]. Керамика, изготовленная из таких порошков, часто обладает улучшенными характеристиками (механическими, прочностными, электропроводящими и др.). На рис. 1.2.30 в качестве примера представлены микрофотографии образцов  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{11-\delta}$ , полученных различными способами. Из фотографий видно, что частицы довольно хорошо слипаются, образуют различные по форме и размеру агломераты. Поэтому корректно и точно определить размер частиц по результатам оптической микроскопии не представляется возможным. Однако по приблизительным оценкам понятно, что размер агломератов меняется в зависимости от способа синтеза. Для образца, полученного по твердофазной технологии, заметны достаточно большие агломераты размером порядка 25-50 мкм. Для образца, синтезированного методом пиролиза ПСК, размер агломератов составляет менее 15 мкм.

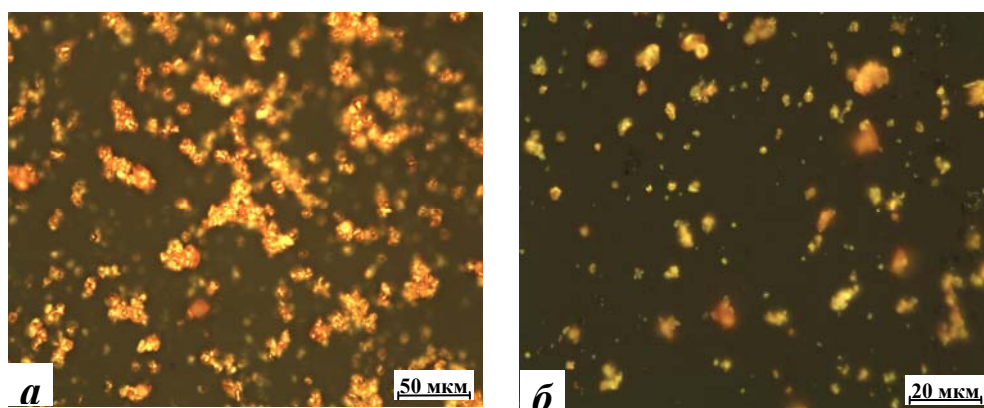


Рис. 1.2.30. Микрофотографии образцов  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{11-\delta}$ , полученных различными способами: *а)* – твердофазный синтез, *б)* – синтез методом ПСК.

Из результатов электронной растровой микроскопии следует, что зерна порошка, синтезированного через жидкие прекурсоры, имеют более узкое распределение по размерам, в то время как в образце, полученном по керамической технологии, заметны зерна в пределах 1-20 мкм (рис. 1.2.31).

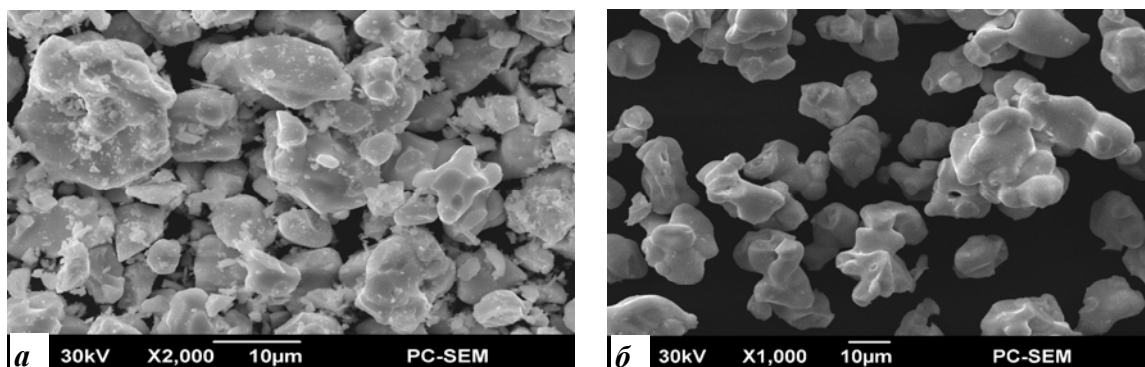


Рис. 1.2.31. Микрофотографии образца  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ :  
*а)* твердофазный синтез; *б)* синтез через жидкие прекурсоры.

Для получения количественных результатов при оценке распределения зерен порошка по размерам использован метод лазерной дифракции. На рис. 1.2.32 приведены дифференциальные кривые распределения частиц по размерам на примере образцов BIFEVOX.

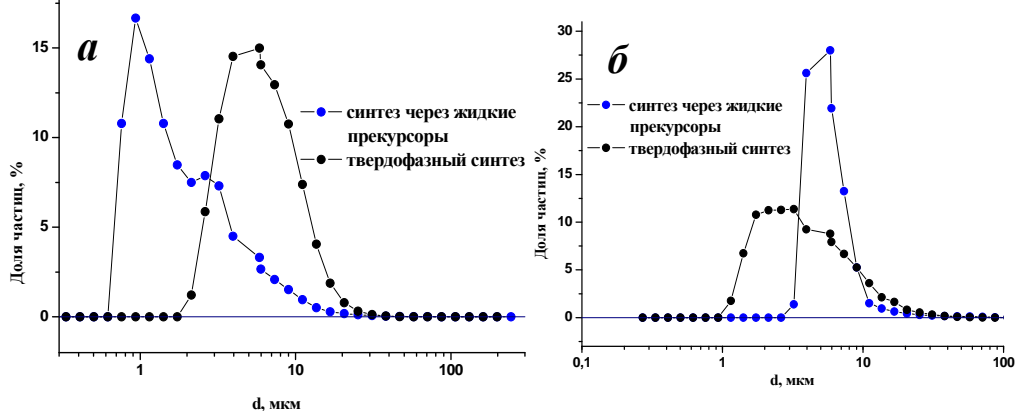


Рис. 1.2.32. Дифференциальные кривые распределения по размерам

$\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ : а)  $x = 0.3$ ; б)  $x = 0.2$ .

Средний размер частиц находится в пределах 0.5-15 мкм независимо от состава. Таким образом, при синтезе через жидкие прекурсоры удастся получить порошки с меньшими размерами зерен, чем при твердофазном синтезе. Кроме того, они имеют самое узкое распределение зерен по размерам. При использовании механохимического синтеза получаются порошки с зернами в самом широком размерном диапазоне (рис. 1.2.33), но с бóльшей долей мелких частиц размером порядка 1-5 мкм. По всей видимости, решающую роль в укрупнении частиц играет длительность и температура отжига на высоких температурах.

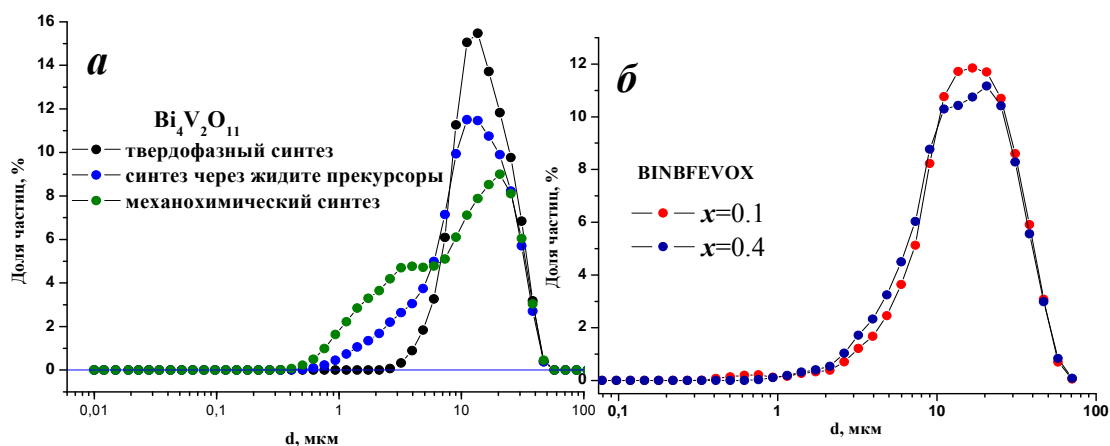


Рис. 1.2.33. Дифференциальные кривые распределения по размерам BIMEVOX:

а) влияние метода синтеза ( $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ); б) влияние состава ( $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ ).

Выполнено исследование размеров зерен порошка в зависимости от варианта метода синтеза через жидкие прекурсоры. При сравнении цитрат-нитратного синтеза и метода пиролиза ПСК (рис. 1.2.34) выявлено, что через жидкие прекурсоры получаются порошки с близкими размерными характеристиками.

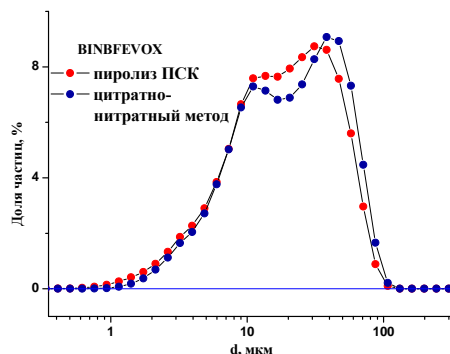


Рис. 1.2.34. Дифференциальные кривые распределения по размерам BINBEVOX, синтезированного различными методами с использованием жидких прекурсоров.

В качестве размерной характеристики порошка часто также используют величину его удельной поверхности. Удельная поверхность твердого тела данной массы обратно пропорциональна размеру составляющих его частиц. В идеальном случае, когда частицы имеют форму сфер одинакового диаметра  $d$ , удельная поверхность  $S_{y\phi}$ , т.е. поверхность твердого тела массой в 1 грамм, определяется выражением:

$$S_{y\phi} = \frac{6}{\rho d}, \text{ м}^2/\text{г} \quad (1.2.2)$$

где  $\rho$  – плотность твердого тела.

Для реальных порошков, составленных из частиц различных размеров и неправильной формы, это соотношение имеет более сложный вид, однако уравнение 1.2.2 дает возможность грубо оценить порядок величины поверхности образцов и рассчитать усредненный размер зёрен по формуле 1.2.3, которую получаем из формулы 1.2.2. Данные на примере некоторых образцов приведены в таблице 1.2.16.

$$d = \frac{6}{S_{y\phi} \rho}, \text{ мкм}, \quad (1.2.3)$$

где  $S_{y\phi}$  – удельная поверхность,  $\text{м}^2/\text{г}$ ;  
 $\rho$  – плотность твердого тела,  $\text{г}/\text{см}^3$ .

За значение плотности твёрдого тела принимали рентгеновскую плотность, рассчитанную по формуле:

$$\rho = \frac{1.66MZ}{V}, \text{ г}/\text{см}^3 \quad (1.2.4)$$

где  $M$  – молекулярная масса,

$V$  – объем элементарной ячейки,  $\text{\AA}^3$ ;

$Z=1$  – число формульных единиц тетрагональной модификации;

$Z=2$  – число формульных единиц орторомбической модификации;

$Z=6$  – число формульных единиц для моноклинной модификации.

Таблица 1.2.16. Величины удельной поверхности и размеров зерен.

Образец	Метод синтеза	$\rho_{\text{рг}}, \text{г/см}^3$	$S_{\text{уд.}}, \text{м}^2/\text{г}$	$d_{\text{ср.}}, \text{мкм}$
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{11-\delta}$	пиролиз ПСК	7.79	0.16	4.9
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{11-\delta}$		7.70	0.15	5.2
$\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$	твёрдофазный	7.84	0.25	3.19
	пиролиз ПСК	7.79	0.17	4.56
	механохимический	7.79	0.73	1.06
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_{11-\delta}$	пиролиз ПСК	7.83	0.78	0.98
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$		7.88	0.46	1.67
$\text{Bi}_4\text{V}_{1.4}\text{Nb}_{0.6}\text{O}_{11-\delta}$		7.87	0.77	0.99

При сравнении различных методов синтеза на примере одного состава  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  оказалось, что наибольшей удельной поверхностью обладает механоактивированный образец, что вполне коррелирует с данными по методу лазерной дифракции, согласно которым в таких образцах присутствует существенная доля частиц с малым диаметром. Оценка размеров частиц, рассчитанных по величине удельной поверхности, дает величину несколько меньше, чем получено другими методами, что, скорее всего, обусловлено несферической формой частиц, с одной стороны, и возможными дефектами зерен (поры, каверны), с другой стороны.

Таким образом, комплексом современных физико-химических методов определен ряд характеристик порошков BIMEVOX. Установлены температурные интервалы существования структурных модификаций. Установлено, что при увеличении содержания допанта расширяется температурная область существования тетрагональной  $\gamma$ -модификации. При нагревании структура образцов  $\gamma$ -BINBVOX остается неизменной в широком интервале изменения термодинамических параметров среды ( $T$ ,  $P_{\text{O}_2}$ ), параметры твердых растворов BICRFEVOX меняются с температурой неравномерно при сохранении линейности изменения объема элементарной ячейки. Структура  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  меняется с тетрагональной на орторомбическую только при парциальном давлении кислорода  $\lg P_{\text{O}_2} = -18.0$  (атм) и температуре выше 770 К, но разложения образца не происходит.

Размер зерен порошков твердых растворов BIMEVOX независимо от состава находится в пределах 2-20 мкм, частицы порошков хорошо агломерируют между собой. При этом для образцов, синтезированных через жидкие прекурсоры, характерно более узкое распределение зерен по размеру, при уменьшении продолжительности и температуры синтеза максимум распределения смещается в область меньших размеров. Наибольшая удельная поверхность характерна для образцов, полученных механохимическим способом за счет значительной доли мелких частиц (0.7-3 мкм).

Таким образом, по совокупности данных, полученных комплексом физико-химических методов об областях существования структурных модификаций, о структурной устойчивости и размерных характеристиках, наиболее перспективными из исследуемых твердых растворов признаны серии BIFEVOX, BIFENBVOX и BINBVOX. Оптимальные условия получения твердых растворов BIMEVOX указанного состава в  $\gamma$ -модификации приведены в табл. 1.2.17.

Таблица 1.2.17. Оптимальные условия получения порошков  $\gamma$ -BIMEVOX.

Me	x	Метод синтеза
Fe	0.2-0.5	пиролиз ПСК
Nb	0.3-0.9	
FeNb	0.2-0.5	твердофазный

### 1.2.3.2. Термическая устойчивость образцов

Важной характеристикой компонентов электрохимических устройств является их термическая устойчивость. На примере твердых растворов BIMEVOX (Me = (Fe,Cr), (Fe,Nb), Nb) методом ДСК с масс-спектрометрической регистрацией ряда частиц в токе аргона (рис. 1.2.35) определено, что при высоких температурах не происходит выделения атомарного или молекулярного кислорода. Кроме того, методом ДСК дополнительно доказана структурная стабильность образцов, аттестованных при комнатной температуре как тетрагональная  $\gamma$ -модификация BIMEVOX, что выражается в отсутствии тепловых эффектов на кривых ДСК.

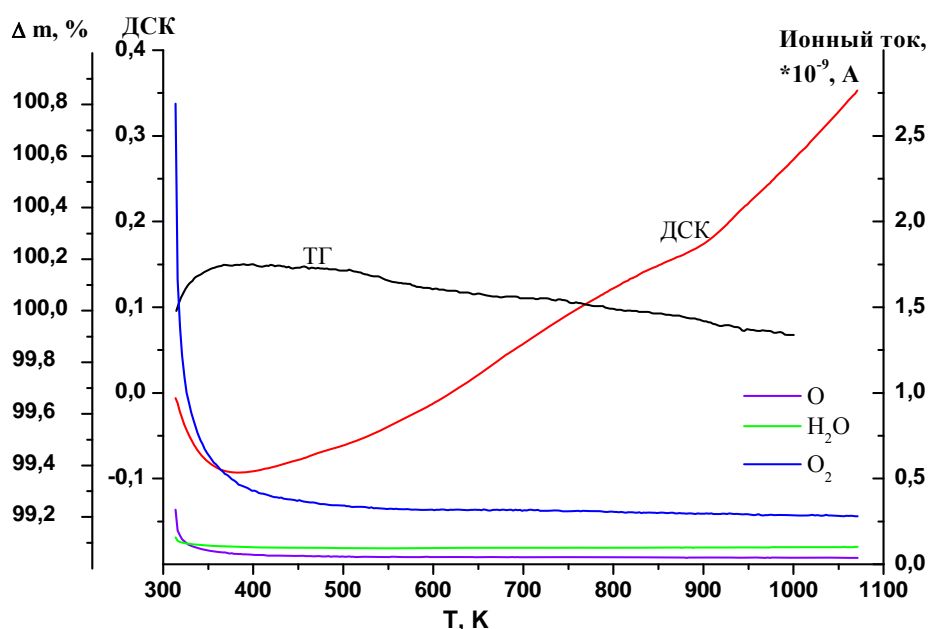


Рис. 1.2.35. Результаты исследования ТГ/ДСК с масс-спектрометрическим определением частиц с массой 16 (O); 18 (H<sub>2</sub>O); 32 (O<sub>2</sub>) для Bi<sub>4</sub>V<sub>1.4</sub>Nb<sub>0.6</sub>O<sub>11-δ</sub>.

Устойчивость структурных характеристик образцов при проведении длительных отжигов в циклах нагрев-охлаждение исследовалась на примере твердых растворов



состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cu}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$  ( $x=0.05; 0.3$ ) и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  ( $x = 0.05; 0.1; 0.3; 0.4; 0.6$ ). Была выполнена оценка термической стабильности на воздухе, для чего образцы отжигались на каждой стадии в течение двух недель при температурах 723, 823, 923, 973, 1023, 1083 К и в обратной последовательности.

После 2 недель отжига при 823 К образцов твердых растворов BICUTIVOX в составе порошковых смесей установлено присутствие ряда примесей: для  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.95}\text{Cu}_{0.025}\text{Ti}_{0.025}\text{O}_{11-\delta}$  –  $\text{BiVO}_4$  (порядка 4%) и  $\text{Bi}_{3.5}\text{V}_{1.2}\text{O}_{8.25}$  (порядка около 1%); для  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Cu}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{11-\delta}$  –  $\text{Bi}_{3.5}\text{V}_{1.2}\text{O}_{8.25}$  (порядка 6%). Смесь полностью трансформируется в твердый раствор BICUTIVOX при 923 К для обоих составов. При дальнейшем увеличении температуры до 1083 К моноклинная модификация  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.95}\text{Cu}_{0.025}\text{Ti}_{0.025}\text{O}_{11-\delta}$  трансформировалась в тетрагональную. При выдержке образца при температуре 1023 К высокотемпературная  $\gamma$ -модификация вновь переходит в более низкосимметричную моноклинную. Подобные результаты получены и для  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Cu}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{11-\delta}$  – смена симметрии происходит после отжига при 823 К ( $\gamma \rightarrow \alpha$ ) и при 923 К ( $\alpha \rightarrow \gamma$ ). При увеличении времени отжига на следующей температуре дальнейшего изменения группы симметрии ни для одного из данных твердых растворов BICUTIVOX не наблюдалось.

Таким образом, для всех исследованных составов замечено изменение симметрии ячейки и фазовые переходы при осуществлении длительных циклов нагревания-охлаждения, что может вызвать затруднения при использовании BICUTIVOX в реальных электрохимических устройствах.

Для твердых растворов BIFEVOX наблюдается иная картина. При увеличении температуры до 823 К (2 недели отжига) в составе образцов  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{11-\delta}$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{11-\delta}$  (отнесенных после синтеза к  $\alpha$ -модификации), кроме основных твердых растворов BIMEVOX также появляются примеси состава  $\text{BiVO}_4$  (порядка 4%) и  $\text{Bi}_{3.5}\text{V}_{1.2}\text{O}_{8.25}$  (около 1%). Смесь полностью трансформируется обратно в BIFEVOX при 923 К для обеих составов.

Для  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  с  $x = 0.3; 0.4$ , аттестованных как  $\gamma$ -модификация, и с  $x = 0.6$ , имеющего орторомбическую симметрию элементарной ячейки, во всем температурном диапазоне не выявлено изменения структуры или появления дополнительных фаз.

Таким образом, наибольшей устойчивостью при проведении длительных циклов нагревания - охлаждения обладают образцы состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  ( $x = 0.3; 0.4; 0.6$ ), для которых во всем исследованном температурном интервале не выявлено изменения структуры или появления дополнительных фаз. Это свидетельствует об устойчивости данной серии твердых растворов, и позволяет говорить о возможности использования их в реальных электрохимических устройствах.

## 1.2.4. Свойства керамики BIMEVOX

### 1.2.4.1. Аттестация керамики

Для мембран, твердых электролитов и других компонентов электрохимических устройств, важными свойствами являются газоплотность и механическая прочность. Поверхность брикетов, спеченных для измерения электропроводности, исследована методом сканирующей электронной (растровой) микроскопии. Выяснилось, что образцы, синтезированные через жидкие прекурсоры, спечены гораздо лучше по сравнению с твердофазными образцами; кристаллиты являются более крупными и имеют более регулярную форму. Причиной получения более качественной керамики при использовании порошков, синтезированных с использованием жидких прекурсоров, является более узкое распределение зерен порошка по размеру и меньший размер кристаллитов. Подобные результаты известны для изделий на основе  $ZrO_2-Y_2O_3$  – изготовление высокоплотной керамики с  $\rho_i > 98\%$  для этого материала возможно, если  $d_a < 1$  мкм [66]. На рис. 1.2.36 представлены микрофотографии поверхности брикетов на примере BIFEVOX ( $x = 0.3$ ).

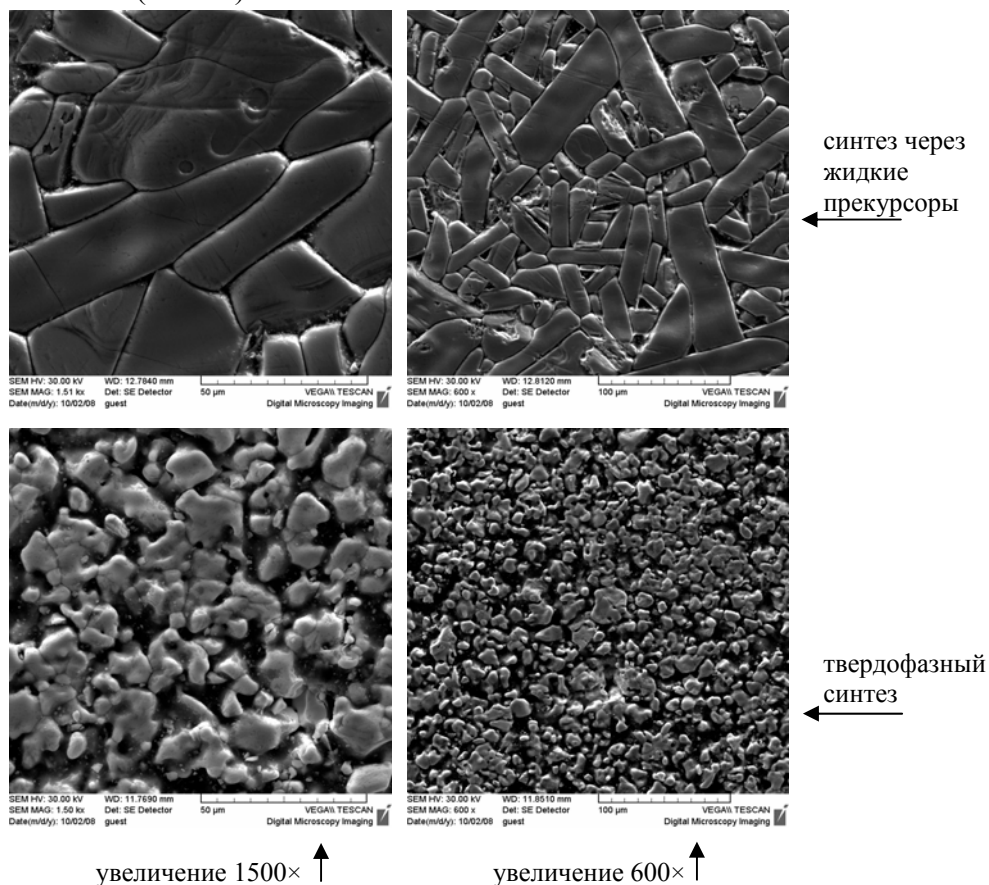


Рис. 1.2.36. Микрофотографии поверхности спеченных и травленных брикетов

BIFEVOX ( $x = 0.3$ )

Качество керамики, очевидно, связано с составом материала (рис 1.2.37), нахождением исходного порошка в той или иной полиморфной модификации,

возможностью протекания фазовых превращений. Наличие фазовых переходов, наряду с неконтролируемым ростом размеров зерен при высоких температурах, может приводить к растрескиванию брикетов. В качестве примера образования микротрещин на рис. 1.2.38 приведена поверхность брикета образца BICRVOX.

Аналогично, авторы [67] наблюдали образование трещин на поверхности брикета состава BICOVOX0.10 при температуре отжига выше 1073 К в результате «аномального» роста зерен. Однако при более низкой температуре часто не удается получить хорошо спеченные брикеты BIMEVOX. По мнению [67] наиболее подходящим интервалом может быть диапазон температур 1013-1033 К, в этом случае плотность спекания таблеток должна составить около 96%.

К сожалению, достигнуть высокой плотности спекания при достаточно низких температурах не всегда удастся. В качестве примера в табл. 1.2.18 приведены результаты определения плотности спекания образцов BICUTIVOX. Оказалось, что плотность брикетов, спекаемых при температуре 970-1020 К в течение 2-4 часов, не превосходит 83%. Возможно, что существенная разница между значениями пикнометрической плотности порошков и объемной плотностью таблетированных образцов связана с формированием пор и каверн в брикетах. С другой стороны, как известно из раздела 1.2.1 и будет показано ниже, поведение системы BICUTIVOX в процессах спекания может определяться неравномерностью распределения титана по объему образца и образованием микропримесных фаз.

В других системах, например, в системе BINBVOX, как видно из фотографий поверхности, возможно образование плотной керамики (рис. 1.2.39).

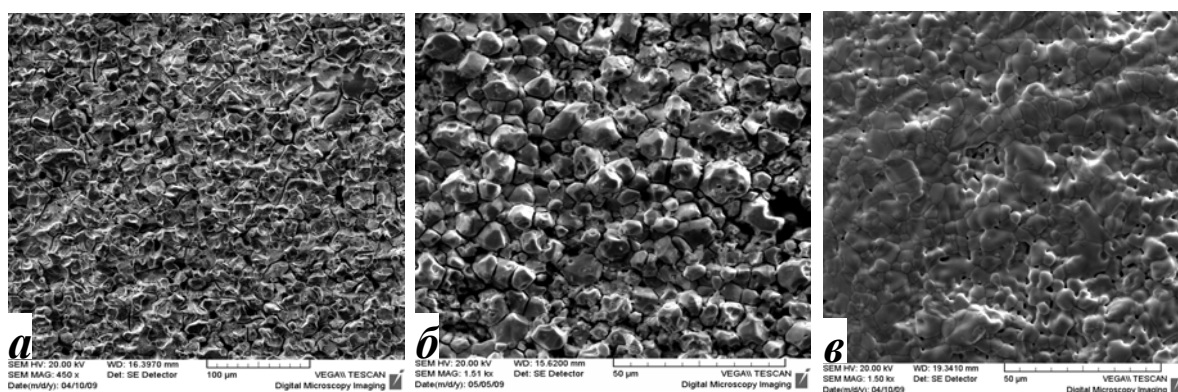


Рис. 1.3.37. Микрофотографии поверхности спеченных брикетов:

- а)  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.15}\text{Cr}_{0.15}\text{O}_{11-\delta}$  (увеличение 450 $\times$ , синтез пиролизом ПСК);
- б)  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Nb}_{0.7}\text{O}_{11-\delta}$  (увеличение 1500 $\times$ , синтез пиролизом ПСК);
- в)  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{11-\delta}$  (увеличение 1550 $\times$ , твердофазный синтез).

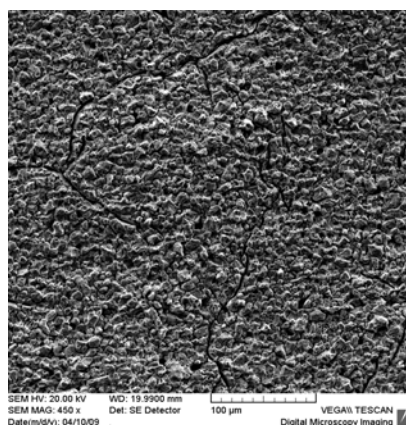


Рис. 1.2.38. Микрофотография поверхности спеченного брикета  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{11-\delta}$  (увеличение 450×, синтез пиролизом ПСК).

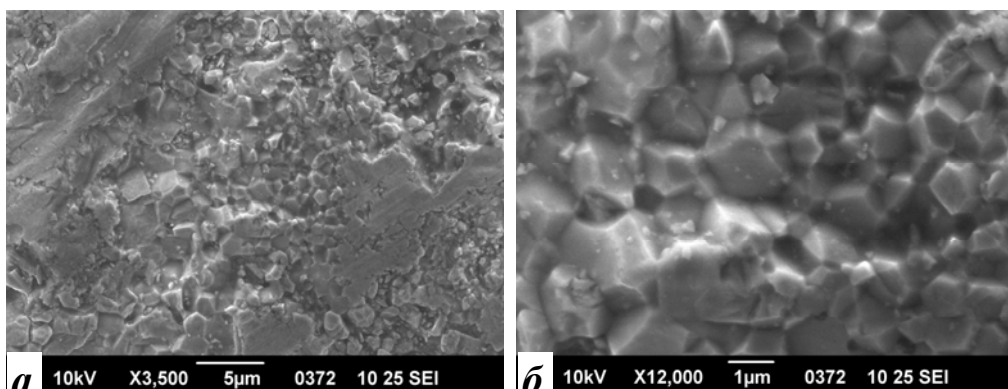


Рис. 1.2.39. Микрофотографии скола брикета  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_{11}$ : а) 3500×; б) 12000×.

Таблица 1.2.18. Плотность образцов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cu}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ .

$x$	$\rho_{\text{пикном.}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{рентг.}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{объемная}}, \text{г/см}^3$	П, %
0.025	7.05	7.81	5.60	79.4
0.05	7.11	7.81	5.88	82.7
0.1	7.09	7.78	5.45	76.9
0.15	7.01	7.78	5.34	76.2
0.25	7.63	7.76	5.31	69.6
0.3	7.72	7.74	5.94	76.9
0.325	7.52	7.75	5.87	78.1
0.35	7.37	7.73	4.87	66.1

Метод электронной микроскопии при оценке качества керамики твердых растворов позволил в ряде случаев обнаружить примесные фазы в таких небольших количествах, которые рентгенографически зафиксировать трудно. В одной из серий образцов BICUTIVOX, синтезированных твердофазным методом выявлено, что титан может и не замещать позиции ванадия. В результате в качестве основной фазы при синтезе образуется ванадат висмута, допированный только медью, и имеющий четкие границы раздела с фазой, представляющей твердый раствор на основе оксида титана с малым содержанием ванадия. На рис. 1.2.40 приведено изображение скола таблетки образца состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Cu}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{11-\delta}$ , на котором хорошо видна примесная фаза оксида титана.

На изображении в отраженных электронах фазовый контраст определяется различием химического состава образца, темная область соответствует соединению с меньшим значением  $Z_{\text{сред}}$ , светлая область – соединению с большим значением  $Z_{\text{сред}}$ .

На рис. 1.2.40 представлено увеличенное изображение участка скола таблетки с примесной фазой оксида титана, а также рентгеновские точечные изображения того же участка, соответствующие сигналам Bi, Ti, V и демонстрирующие распределение этих элементов. Во включении не обнаруживается висмут, но виден титан. Распределение ванадия равномерное по всему объему образца.

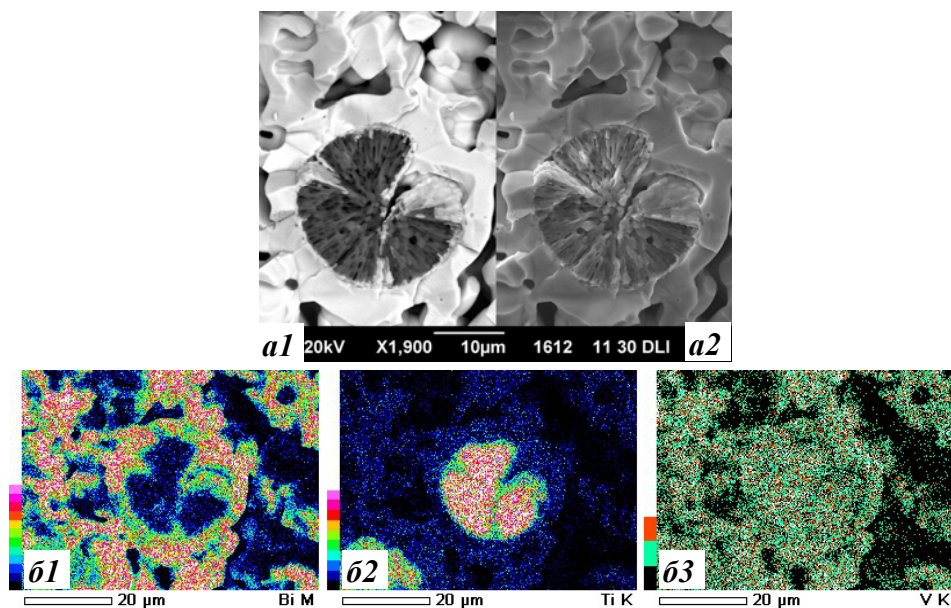


Рис. 1.2.40. Изображение скола брикета  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Cu}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{11-8}$ , полученное в отраженных электронах (a1) и вторичных (a2) электронах и распределение атомов по поверхности:

b1 – Bi, b2 – Ti; b3 – V.

На рис. 1.2.41 приведено изображение включения второй фазы, полученное в отраженных электронах, и соответствующий рентгеновский линейный профиль образца вдоль изображенной линии (интенсивность характеристических рентгеновских линий Bi, Ti, Cu, V в зависимости от координат пучка). Видно, что титан находится исключительно во вкраплениях и не обнаруживается в основной фазе, причем распределение атомов по фазе BIMEVOX является довольно однородным, как в глубине брикета, так и на его поверхности (табл. 1.2.19).

Вкрапления примесной фазы отрицательно сказываются на механических свойствах образца (повышенная хрупкость) и общей электропроводности (см. рис. 1.2.57 раздела 1.2.4.2).

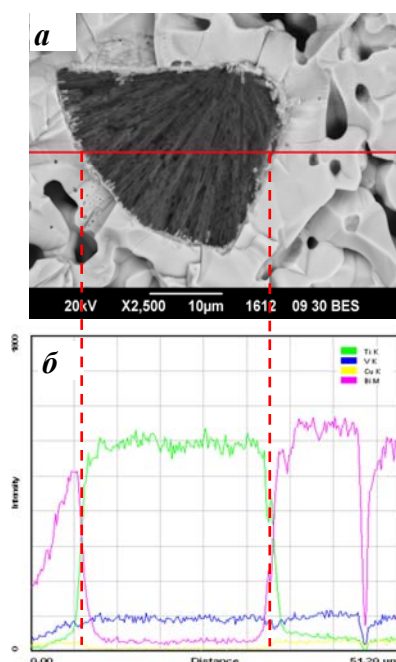


Рис. 1.2.41. Изображение примесной фазы, полученное в отраженных электронах (а), и соответствующий рентгеновский линейный профиль образца (б).

Таблица 1.2.19. Атомное распределение внутри образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Cu}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{11-\delta}$  по результатам локального энергодисперсионного анализа.

	Bi, at. %	V, at. %	Cu, at. %	Ti, at. %
Теоретическое (без учета кислорода)				
	66.67	28.33	2.5	2.5
Экспериментальное				
а) середина брикета:				
1	67.87	29.02	3.11	-
2	71.75	26.12	2.13	-
3	71.34	26.25	2.41	-
4	70.41	27.04	2.55	-
5	72.25	25.59	2.16	-
6	70.85	26.86	2.29	-
7	71.60	26.46	1.94	-
8	71.36	27.10	1.54	-
усредненное экспериментальное значение:				
	70.93	26.81	2.27	0
б) у поверхности брикета:				
1	70.97	27.26	1.77	-
2	71.41	27.57	1.02	-
3	70.66	27.77	1.58	-
4	67.68	28.83	3.46	-
5	66.66	27.08	6.26	-
усредненное экспериментальное значение:				
	69.48	27.70	2.82	0

Включения оксида титана размером в среднем 1 мкм обнаружены также для образца состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.75}\text{Cu}_{0.125}\text{Ti}_{0.125}\text{O}_{11-\delta}$ , синтезированного через жидкие прекурсоры (рис. 1.2.42).



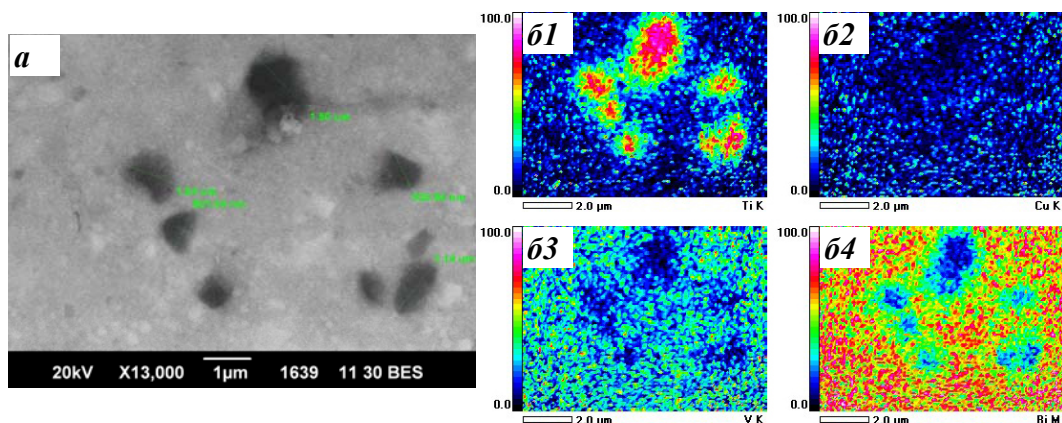


Рис. 1.2.42. Изображения поверхности таблетки  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.75}\text{Cu}_{0.125}\text{Ti}_{0.125}\text{O}_{11-\delta}$ :  
*a* – в отраженных электронах; *б* – в рентгеновском излучении при сканировании по поверхности таблетки соответствующего участка (цветовая шкала соответствует содержанию металлов в ат.‰: *б1* – Ti; *б2* – Cu; *б3* – V; *б4* – Bi).

Аналогичные результаты получены для серии BICRVOX. К примеру, в составе образца  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{11-\delta}$ , синтезированного твердофазным методом, обнаружены вкрапления фазы диаметром до 10 мкм, обогащенной хромом, на фоне матрицы твердого раствора с соотношением по металлическим компонентам Bi : Cr : V = 3.1 : 0.2 : 1.0 (рис. 1.2.43)

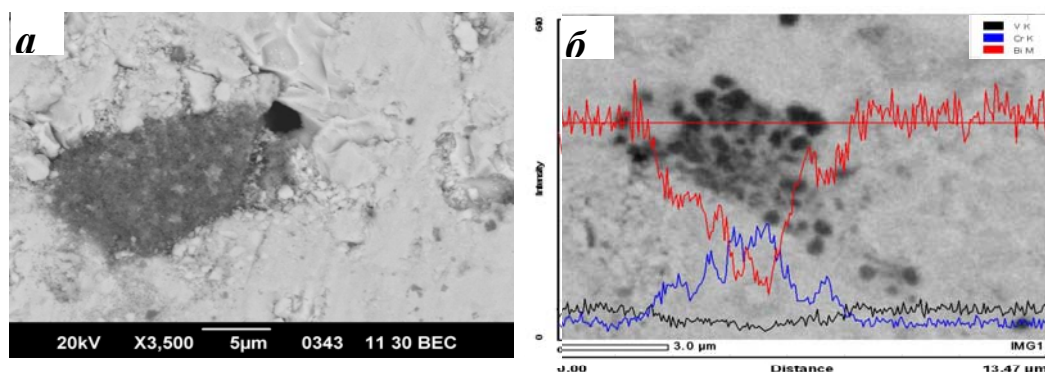


Рис. 1.2.43. Изображения поверхности таблетки  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_{11-\delta}$   
 в отраженных электронах (*a*) и рентгеновский профиль вдоль линии (*б*).

Таким образом, при образовании твердых растворов BICUTIVOX, BICRVOX, в отличие от других исследованных систем, при реализации любого метода синтеза возможно образование неконтролируемых микропримесей фаз простых оксидов, определяемых только путем локального рентгеновского микроанализа.

Для оценки качества керамики проведены дилатометрические исследования. По данным дилатометрии рассчитаны средние коэффициенты линейного расширения образцов (табл. 1.2.20). Температурный коэффициент термического расширения в общем случае зависит от температуры, а для анизотропного кристалла зависит также от

направления относительно его кристаллографических осей. Керамические материалы на основе BIMEVOX, как и многие другие поликристаллические материалы, изотропны, поскольку состоят из хаотически ориентированных микросталлов, поэтому значения ЛКТР одинаковы во всех направлениях. Фазовые переходы I рода сопровождаются скачкообразным изменением первой производной функции Гиббса (или Гельмгольца), т.е. скачком изменяется объем образца:  $V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$ , а следовательно, и его длина. Кроме того, в общем случае различные полиморфные модификации одного и того же материала могут характеризоваться различными значениями ЛКТР. Зависимость коэффициента термического расширения от температуры вблизи фазового перехода имеет вид пика, т.к. математическое значение ЛКТР представляет собой первую производную изменения линейных размеров образца, или вторую производную функции Гиббса (Гельмгольца):

$$\alpha(T) = \frac{1}{L_0} \left( \frac{\partial L(T)}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{3V_0} \left( \frac{\partial V(T)}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{3V_0} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \right) \quad (1.2.5)$$

Наиболее заметное изменение линейных размеров наблюдается при структурном фазовом переходе  $\alpha \leftrightarrow \beta$ . При гомовалентном замещении V на Nb значения ЛКТР уменьшаются с увеличением содержания допанта и линейно изменяются внутри концентрационной области существования структурных модификаций (рис. 1.2.44). Для твердых растворов другого состава линейность нарушается вследствие влияния вакансий в кислородной подрешетке при гетеровалентном допировании (рис. 1.2.45).

Наибольшее значение ЛКТР характерно для высокотемпературной  $\gamma$ -модификации при низких концентрациях допанта и сопоставимо со значением для кобальтитов лантана-стронция, равным  $\sim 20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Для образцов, аттестованных при комнатной температуре как тетрагональная  $\gamma$ -модификация фазовый переход  $\gamma \leftrightarrow \gamma'$  типа порядок-беспорядок сопровождается небольшим изменением КТР, при этом значения ЛКТР, характерные для керамики на основе твердых растворов BIMEVOX, больше по величине, чем присущие материалам из стабилизированного иттрием диоксида циркония ( $\sim 11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).

Таблица 1.2.21. Коэффициенты линейного термического расширения BIMEVOX по результатам дилатометрических измерений.

Me	Синтез	x	Нагревание		Охлаждение	
			T, K	$\alpha \cdot 10^{-6}, \text{ K}^{-1}$	T, K	$\alpha \cdot 10^{-6}, \text{ K}^{-1}$
Fe	твёрдофазный	0.05	300-700	14.2	300-490	14.9
					550-700	14.6
			770-920	19.1	760-920	21.0
		0.4	300-670	15.1	300-650	15.5
			780-920	18.3	745-920	17.3
	через жидкие	0.05	300-700	14.2	300-490	14.9



	прекурсоры				550-700	14.6
			770-920	19.1	760-920	21.0
		0.2	300-590	15.1	300-540	14.8
			610-920	17.1	620-920	17.6
		0.4	300-690	15.3	300-710	15.4
			710-920	17.0	750-920	17.9
		0.5	300-620	14.5	300-710	14.8
			800-920	16.7	770-920	17.2
Nb	твердофазный	0.1	300-480	15.1	300-420	14.9
			560-760	16.7	520-740	14.6
			800-920	18.5	780-920	21.1
		0.3	300-520	15.0	300-600	14.7
			670-920	18.2	690-920	18.4
		0.4	300-590	14.6	300-550	14.5
			680-920	17.7	710-920	17.8
		0.5	300-600	14.2	300-570	14.2
			670-920	16.8	660-920	17.0
			300-620	14.9	300-620	14.8
		0.4	670-920	18.2	720-920	18.5
			300-590	14.6	300-570	14.6
			650-920	17.7	690-920	17.8
	через жидкие прекурсоры	0.5	300-530	14.0	300-530	14.0
			640-920	16.8	630-920	16.9
CuTi	твердофазный	0.075	300-700	15.4	300-540	15.6
			750-790	16.1	620-740	15.1
			820-920	19.6	790-920	21.4
		0.1	300-700	15.8	300-510	15.9
					590-740	15.0
			800-920	19.9	770-920	20.8
		0.125	300-700	16.4	300-480	16.1
					540-700	15.0
			780-920	20.4	760-920	21.1
		0.25	300-670	14.8	300-580	14.9
			670-800	15.3	640-790	15.1
			840-920	17.28	820-920	22.3

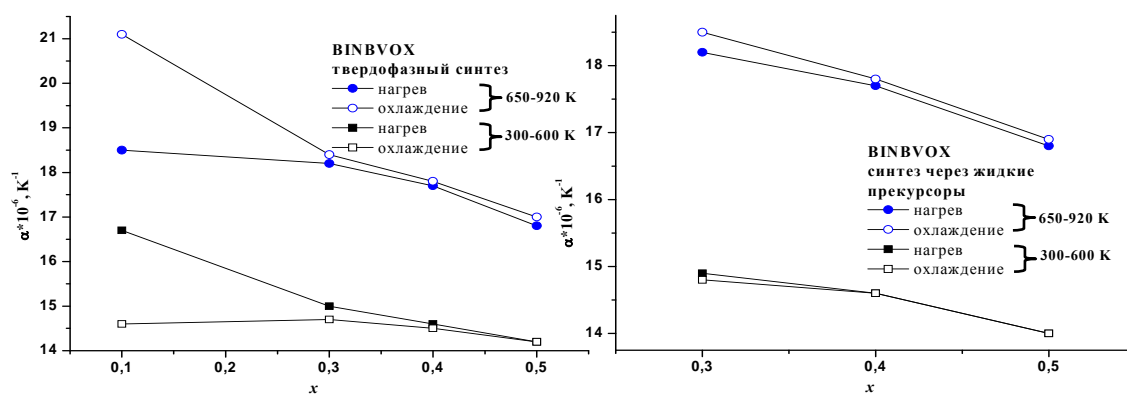


Рис. 1.2.44. Значения ЛКТР твердых растворов BINBVOX, синтезированных различными методами.

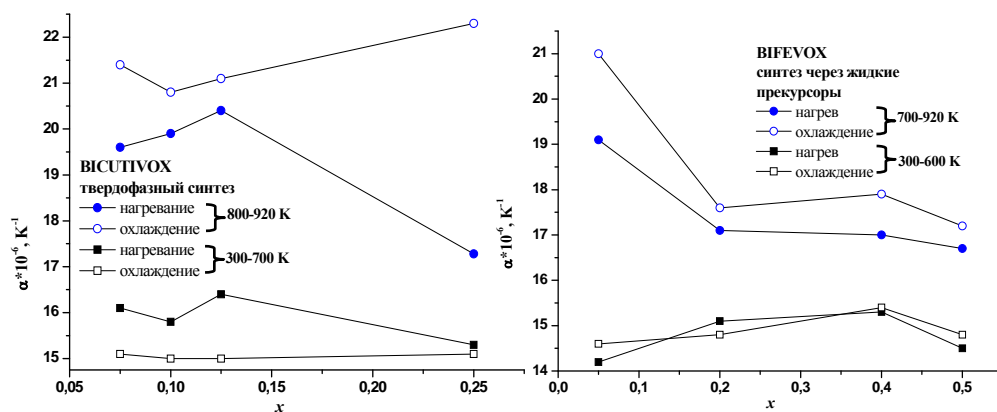


Рис. 1.2.45. Значения ЛКТР твердых растворов BIMEVOX, синтезированных различными методами.

Процесс спекания керамики BIMEVOX изучен методом дилатометрического анализа в неизотермическом режиме. В первичном эксперименте брикеты изготавливали с использованием 5-10% раствора ПВС для предотвращения повышенной хрупкости брикета. Процесс спекания образцов происходит аналогично независимо от состава и полиморфной модификации твердого раствора. Примеры дилатометрических кривых показаны на рис. 1.2.46. При температуре 500 К происходит выгорание связующего, что приводит к уменьшению линейных размеров образца. При дальнейшем нагревании происходит лишь термическое расширение образца, которое сопровождается фазовым переходом  $\alpha \rightarrow \beta$  или  $\alpha \rightarrow \gamma$  для твердых растворов, аттестованных при комнатной температуре как  $\alpha$ -модификация. Наиболее интенсивное спекание начинается при 900 К, максимальная скорость спекания наблюдается выше 1000 К. Съёмка в этой температурной области не выполнялась из-за близости точки плавления образцов (1073-1140 К). При охлаждении после спекания наблюдается типичная дилатометрическая кривая керамики BIMEVOX с разрывом и изменением угла наклона кривых линейного термического расширения при температурах фазовых переходов для соответствующих составов.

Таким образом, образцы твердых растворов BIMEVOX, синтезированные через жидкие прекурсоры, являются лучше спеченными, кристаллиты являются более крупными и имеют более регулярную форму. Наиболее интенсивное спекание начинается при 900 К, максимальная скорость спекания наблюдается выше 1000 К. Значения ЛКТР твердых растворов BIMEVOX при гомовалентном замещении уменьшаются с увеличением содержания допанта и линейно изменяются внутри концентрационной области существования структурных модификаций.

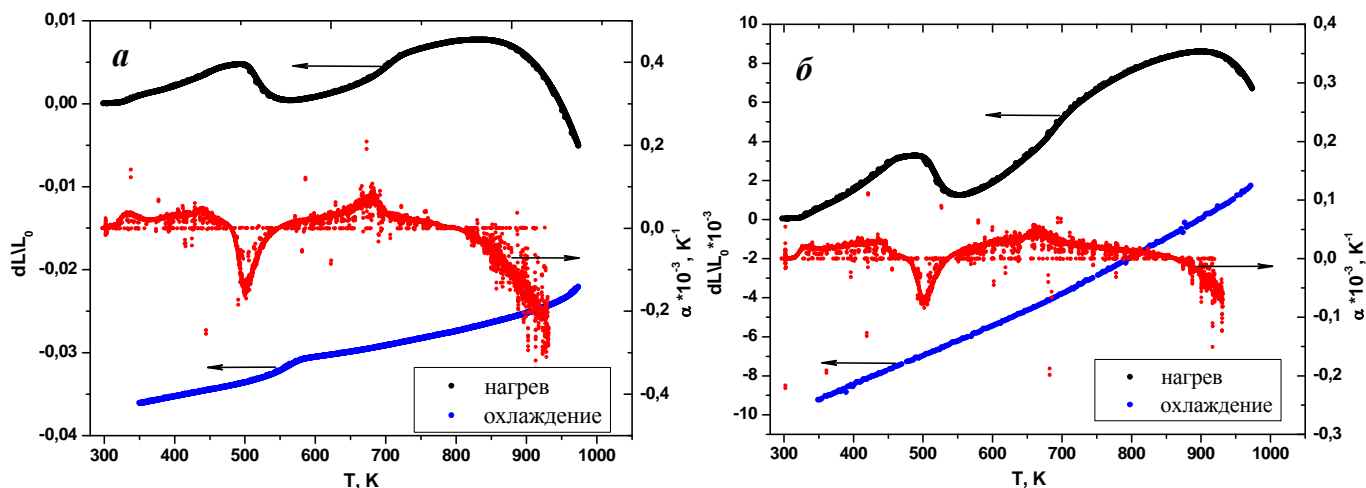


Рис. 1.2.46. Дилатометрические кривые процесса спекания для:

а –  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{11}$ ; б –  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Nb}_{0.4}\text{O}_{11}$ .

#### 1.2.4.2. Электропроводность керамики BIMEVOX

Электропроводность образцов сложных оксидов BIMEVOX исследована методом спектроскопии электрохимического импеданса.

Сущность метода импедансной спектроскопии состоит в подаче возмущающего синусоидального сигнала малой амплитуды на исследуемую систему и изучении вызванного им сигнала-отклика на выходе [68, 69]. Результаты импедансной спектроскопии удобно представлять в координатах действительная – мнимая часть импеданса ( $\text{Im}_Z = f(\text{Re}_Z)$ ), такие графики называют годографами импеданса. Известно, что годограф импеданса типичного поликристаллического проводника состоит из высокочастотного полукруга, описывающего электрические свойства зерен (или кристаллитов) материала (обозначается индексом  $b$ ), и дополнительного низкочастотного вклада, связанного с блокирующими перенос заряда эффектами на границах зерен (обозначается индексом  $gb$ ) [68, 69, 70]. При этом каждый из этих вкладов характеризуется сопротивлением  $R_i$ , емкостью  $C_i$ , частотой релаксации  $f_{max,i}$  и углом депрессии  $\beta_i$  (где  $i \equiv b$  или  $gb$ ). Общее сопротивление поликристаллического образца связано с указанными компонентами простым соотношением:

$$R_t = R_b + R_{gb} \quad (1.2.6)$$

Нами показано, что независимо от метода синтеза и природы допирующего металла, годографы импеданса электрохимических ячеек с электролитом из BIMEVOX имеют вид, типичный для кислородно-ионных проводников. Годографы такого типа материалов описаны в литературе [68, 69, 71, 72].

При высокой температуре (выше 770 К) годограф представляет собой линию в низкочастотной области, выходящую не из начала координат, и описывающую процессы, происходящие на электродах. Чаще всего ее ассоциируют с поляризацией электродов, что

дает основание предположить, что исследуемые соединения являются ионными проводниками [73]. При более низких температурах (570-620 К) в области больших частот перед электродным «хвостом» прорисовывается полукруг, который большинство исследователей приписывают зернограничной составляющей импеданса. По мнению [61] в этой температурной области проводимость обеспечивается и ограничивается преимущественно движением кислородных вакансий через границы зерен поликристаллического образца. При дальнейшем понижении температуры появляется возможность разделения полукруга на две сочетающихся полуокружности. В этом случае удастся выделить объемный и зернограничный вклады в общую проводимость поликристаллического образца. Однако для некоторых составов BIMEVOX и при низкой температуре на годографе импеданса наблюдается только один полукруг [74, 75, 76], вследствие чего разделение составляющих становится трудно реализуемым. В качестве примера на рис. 1.2.47 приведены типичные годографы импеданса для различных температурных областей состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{11-\delta}$ .

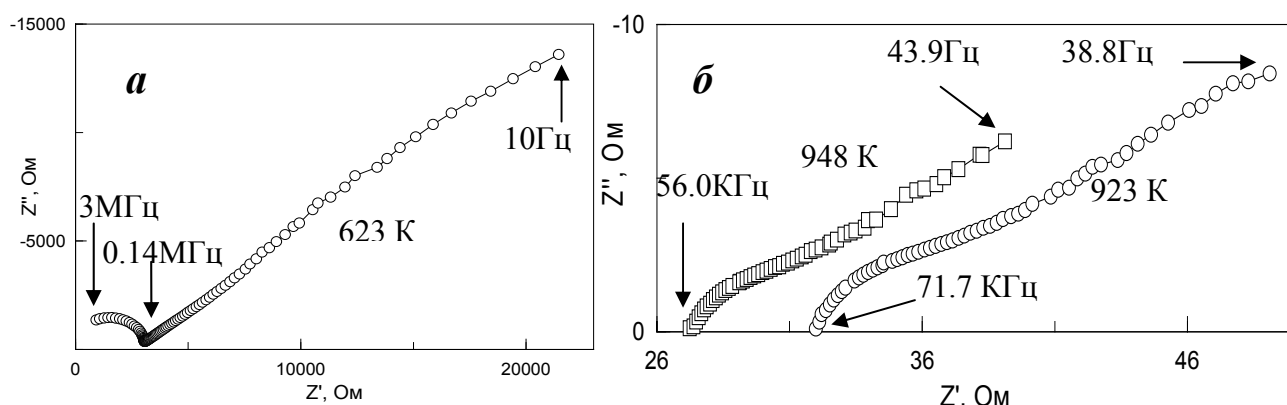


Рис. 1.2.47. Типичные годографы импеданса на примере ячейки  
 $\text{Pt} / \text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{11-\delta} / \text{Pt}$ : а) – в низкотемпературной области;  
 б) – в высокотемпературной области.

При понижении температуры происходит смещение годографов в область больших значений  $Z'$ , то есть увеличивается сопротивление, и уменьшается общая проводимость образцов. Это является одной из характеристик ионных (или смешанных с преимущественно ионным вкладом) проводников.

Для анализа импедансных спектров в совокупности с экспериментальными данными использованы модель последовательно связанных параллельных схем и процедура фитинга методом МНК с помощью программы ZView 2.6b. При таком методе обработки составляли модели из совокупности различных электрических элементов (эквивалентные схемы ячеек), имитирующие процессы, происходящие в электрохимической системе. Правомерность использования метода наименьших квадратов (МНК) для анализа данных импедансной спектроскопии на примере твердого раствора состава  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_{4.75}$

обоснована в [77]. Метод МНК подразумевает расчет значений среднеквадратичного отклонения между экспериментальными и теоретическими точками годографа и используется для анализа данных импедансной спектроскопии в широком интервале частот [69, 70, 78].

Поскольку электрохимический импеданс представляет собой соотношение между током и напряжением, являющимися электрическими величинами, то использование электротехнических элементов и эквивалентных схем для моделирования импеданса вполне естественно. Однако, классических электротехнических величин (сопротивления, емкости и индуктивности) недостаточно для адекватного описания всего богатства явлений в исследуемых реальных объектах. По этой причине в электрохимическом импедансе дополнительно используются специфические элементы и структуры соответствующие природе исследуемых явлений [68, 79, 80]. Основными элементами, используемыми при моделировании электрохимического импеданса, являются сопротивление  $R$ , емкость  $C$ , индуктивность  $L$ , элемент Варбурга  $W$ , постоянный фазовый элемент CPE.

При температуре  $>620$  К эквивалентная электрическая схема ячейки с BIMEVOX состоит из следующих элементов (рис. 1.2.48):  $R_1$ , описывающий суммарное сопротивление объема кристаллитов и границ зерен, и соединенный последовательно каскад, состоящий из сопротивления  $R_2$ , элемента постоянной фазы CPE2 и короткого элемента Варбурга  $W_2$ , и соответствующий совокупности процессов, протекающих на границе электрод-электролит и внутри электродов. Такая схема часто используется для описания электрохимических реакций на обратимой границе с учетом скорости подвода реагирующих частиц [69]. Параметры эквивалентной схемы на примере моделирования годографов ряда составов в высокотемпературной области представлены в табл. 1.2.22.

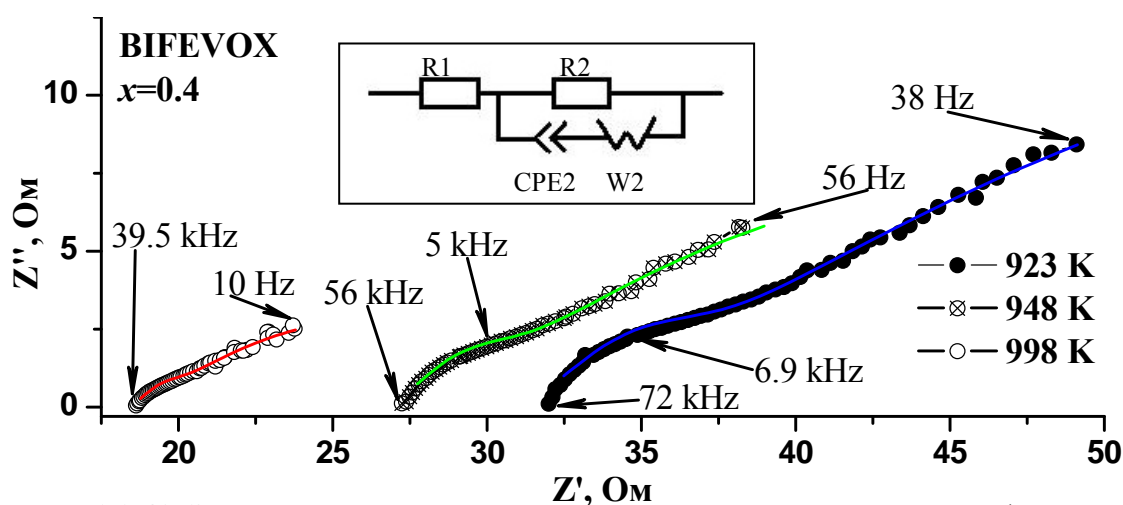


Рис. 1.2.48. Эквивалентная схема и результаты моделирования годографа импеданса электрохимической ячейки Pt / BIMEVOX / Pt в высокотемпературной области.

Таблица 1.2.22. Параметры эквивалентных схем, описывающие типичные годографы импеданса твердых растворов BIMEVOX в высокотемпературной области (выше 620-670 K).

Элемент	BINVOX ( $x = 0.2$ )		BIFEVOX ( $x = 0.4$ )	
	923 K	948 K	923 K	948 K
R1	12.3	10.9	31.22	26.82
R2	243.1	83.6	77.62	49.21
CPE2-T	$4.1 \cdot 10^{-3}$	$6.1 \cdot 10^{-3}$	$4.3 \cdot 10^{-3}$	$4.9 \cdot 10^{-3}$
CPE2-P	0.44	0.45	0.42	0.45
W <sub>2s</sub> -R	12.6	7.46	3.51	2.32
W <sub>2s</sub> -T	$8.8 \cdot 10^{-4}$	$5.4 \cdot 10^{-4}$	$8.5 \cdot 10^{-5}$	$1.06 \cdot 10^{-4}$
W <sub>2s</sub> -P	0.31	0.31	0.44	0.45

В низкотемпературной области появляется возможность разделить составляющие объемного импеданса. В этом случае схема представляет собой последовательное соединение сопротивления и двух элементов Войта (рис. 1.2.49). При этом R1 соответствует объемному сопротивлению кристаллитов, R2 – сопротивлению границ зерен, CPE2 – постоянный фазовый элемент, описывающий перенос заряда по границам зерен, R3 и CPE3 отвечают совокупности процессов, протекающих на границе электрод-электролит и внутри электродов. Параметры эквивалентной схемы на примере моделирования годографов ряда составов в высокотемпературной области представлены в табл. 1.2.23.

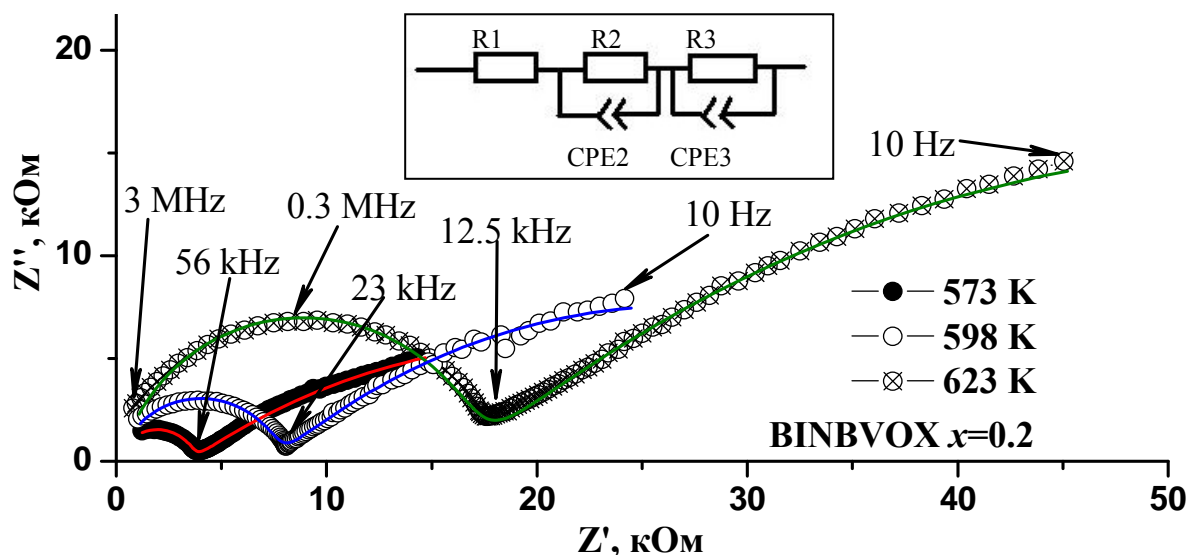


Рис. 1.2.49. Эквивалентная схема и результаты моделирования годографа импеданса электрохимической ячейки Pt/BINVOX/Pt в низкотемпературной области.

Таблица 1.2.23. Параметры эквивалентных схем, описывающие типичные годографы импеданса твердых растворов BIMEVOX в низкотемпературной области (520-620 K).

Элемент	623 K	
	BIFEVOX ( $x=0.4$ )	BINBVOX ( $x=0.2$ )
R1	84	85
R2	2704	3486
CPE2-T	$1.98 \cdot 10^{-11}$	$1.34 \cdot 10^{-10}$
CPE2-P	1.03	0.90
R3	$1.45 \cdot 10^6$	$3.65 \cdot 10^4$
CPE3-T	$7.3 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$
CPE3-P	0.43	0.39

Предположение о сущности процессов и элементов эквивалентной схемы, которым они соответствуют, сделано, в том числе, на основе значений емкостной составляющей постоянного фазового элемента (CPE1-T) [69, 71].

По результатам импедансных измерений построены зависимости общей проводимости поликристаллических образцов твердых растворов BIMEVOX от температуры. Значение общей проводимости рассчитывали по формуле (1.1.12), сопротивление определяли из годографов как сумму объемной и зернограничной составляющей импеданса, измерения импеданса осуществляли в режиме охлаждения. На рис. 1.2.50 представлены типичные политермы проводимости твердых растворов BIMEVOX с различными заместителями. Ход зависимостей согласуется с концентрационными интервалами существования структурных модификаций (табл. 1.2.6): при наличии фазовых переходов внутри интервала на политермах фиксируются изменения наклона зависимостей. При малых концентрациях допанта (например,  $x = 0.05$ ), наблюдаются типичные  $\gamma \rightarrow \beta$  (850 K) и  $\beta \rightarrow \alpha$  (725 K) последовательные фазовые переходы, отвечающие смене структуры ( $I4/mmm \rightarrow Amam \rightarrow C2/m$ ) и характеризующиеся изменением энергии активации проводимости твердых растворов. Для  $\gamma$ -модификации твердых растворов значения энергии активации при высоких температурах составляют характерную для BIMEVOX величину 0.2-0.4 эВ. Переход в упорядоченную  $\gamma$ -модификацию при понижении температуры сопровождается сменой наклона зависимости  $\lg \sigma - 10^3/T$  и повышением энергии активации до 0.5-0.7 эВ. Наибольшая электропроводность из исследованных образцов характерна для твердых растворов BICRFEVOX, несколько более низкая – для BIFEVOX.

Очевидно, что состав твердых растворов (как качественный, так и количественный) оказывает заметное влияние на его проводящие характеристики. Для твердых растворов BIMEVOX характерным является увеличение общей проводимости при увеличении содержания допанта до определенного уровня с дальнейшим ее уменьшением. В случае

BICUTIVOX наибольшей проводимостью обладает образец с  $x = 0.075$ , для BIFEVOX это характерно при  $x = 0.05$ , для BINBVOX – при  $x = 0.4$  (рис. 1.2.51). Можно отметить аналогичные результаты для BICUVOX – при  $x = 0.15$  [81], для BIGEVOX – при  $x = 0.3$  [82]. Существует предположение, что при определенном содержании допанта образуется наибольшее количество атомных дефектов, что приводит к увеличению проводимости по кислороду. При большей концентрации допанта, происходит взаимодействие дефектов с образованием комплексов и ассоциатов, что приводит к уменьшению проводимости [81, 83].

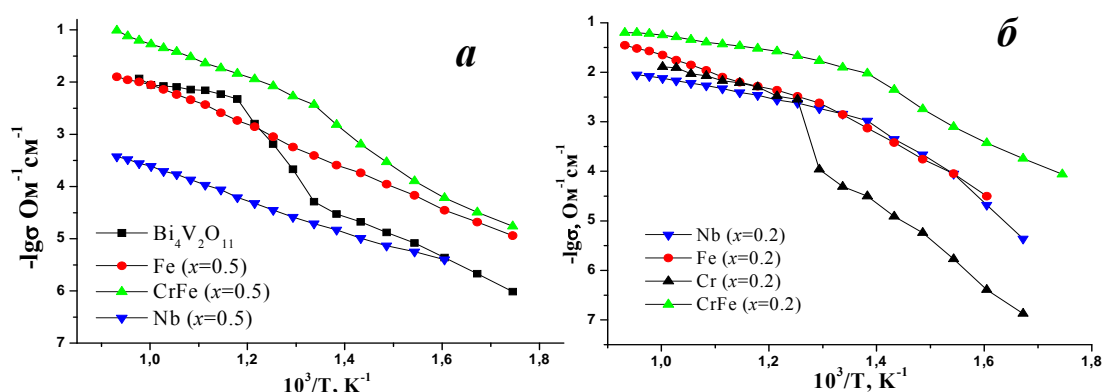


Рис. 1.2.50. Общая проводимость твердых растворов BIMEVOX различного состава с высоким (а) и низким (б) содержанием допанта.

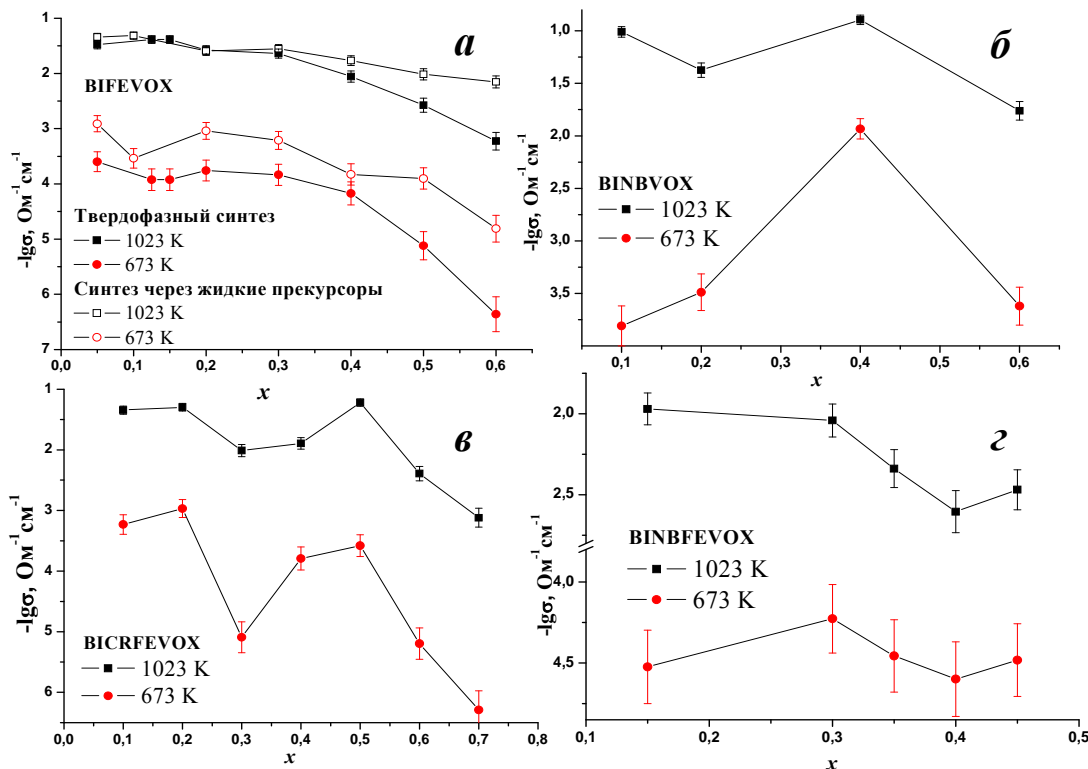


Рис. 1.2.51. Зависимости электропроводности от содержания допанта образцов: а) BIFEVOX; б) BINBVOX; в) BICRFEVOX; г) BINBFEVOX.



Политермы удельной электропроводности на примере твердых растворов BIFEVOX и BICRVOX приведены на рис. 1.2.52-1.2.53. Значения энергий активации общей электропроводности также на примере твердых растворов BIFEVOX и BICRVOX в характерных температурных интервалах приведены в табл. 1.2.24-1.2.25. Наименьшая энергия активации проводимости характерна для твердых растворов, аттестованных при комнатной температуре как  $\gamma$ -модификация, при температурах выше 800 К, когда они существуют в виде разупорядоченной  $\gamma'$ -фазы.

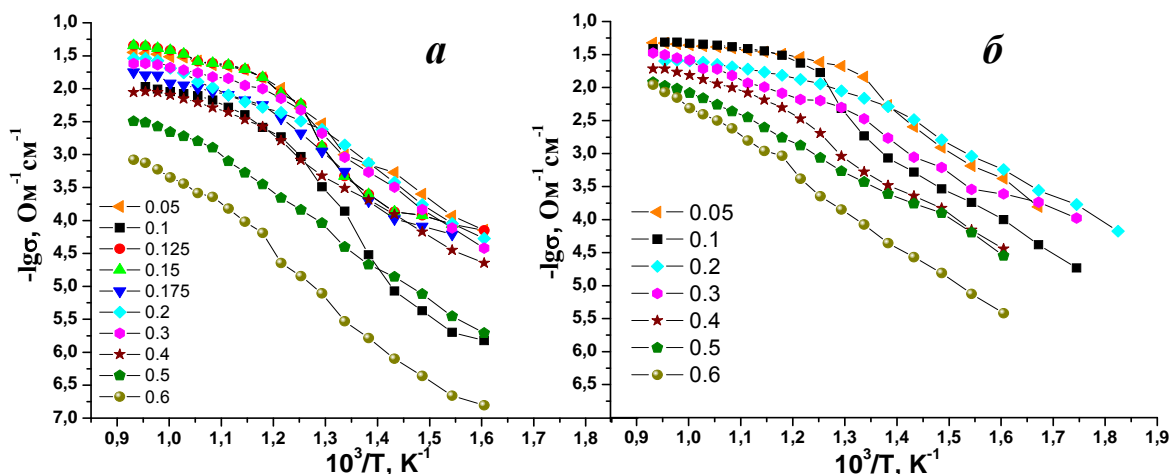


Рис. 1.2.52. Температурные зависимости проводимости  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ :

а) твердофазный синтез; б) синтез пиролизом ПСК.

Таблица 1.2.24. Электрофизические характеристики

твердых растворов состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ .

Состав $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$ , $x$	Синтез по керамической технологии		Синтез через жидкие прекурсоры	
	Т, К	$E_{\text{акт.}}$ , эВ	Т, К	$E_{\text{акт.}}$ , эВ
0.05	1023-873	0.26	1073-773	0.19
	848-748	1.47	748-673	1.42
	723-623	0.96	673-598	0.93
0.1	1073-848	0.51	1048-823	0.22
	823-698	2.18	798-723	1.98
	673-623	0.76	723-523	0.91
0.2	1073-773	0.65	948-748	0.35
	773-623	1.10	748-523	0.83
0.3	1073-823	0.36	1048-798	0.50
	773-623	1.09	773-523	0.74
0.4	1073-848	0.52	1048-823	0.56
	798-623	0.89	798-623	0.93
0.5	1073-923	0.54	1073-823	0.69
	873-623	1.08	823-623	0.80
0.6	1073-848	0.90	1073-848	0.89
	823-623	1.17	823-623	1.03

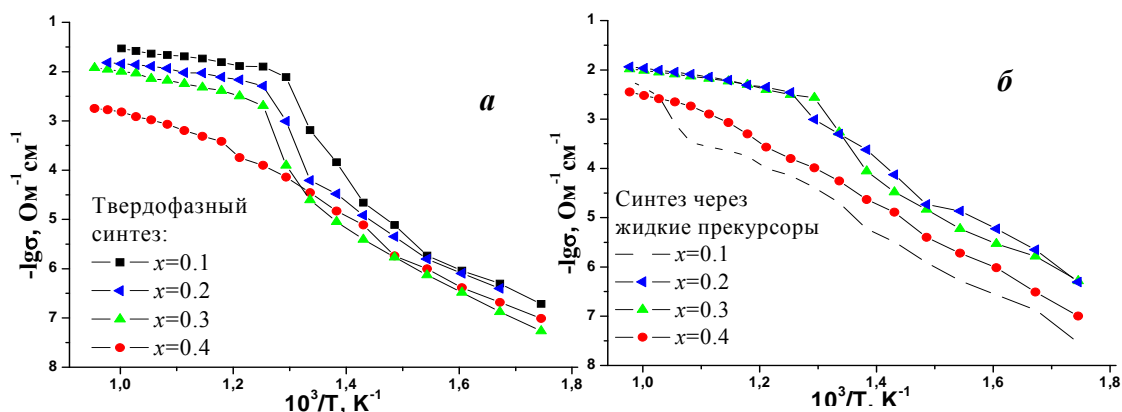


Рис. 1.2.53. Температурные зависимости проводимости  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_{11-\delta}$ :

а) твердофазный синтез; б) синтез пиролизом ПСК

Таблица 1.2.25. Электрофизические характеристики

твердых растворов состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_{11-\delta}$ .

Состав $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_{11-\delta}$ , $x$	Синтез по керамической технологии		Синтез через жидкие прекурсоры	
	T, K	$E_{\text{акт.}}$ , эВ	T, K	$E_{\text{акт.}}$ , эВ
0.1	973-798	0.30	1023-973	1.30
	673-523	1.16	873-523	1.32
0.2	1023-798	0.34	1023-798	0.38
	748-523	1.36	723-523	1.37
0.3	1048-843	0.44	1023-773	0.38
	723-523	1.22	698-523	1.11
0.4	1048-798	0.62	1023-923	0.54
	798-523	1.32	898-523	1.30

Размерные характеристики также оказывают заметное влияние на общую электропроводность поликристаллических материалов. В разделе 1.2.3.1 показано, что порошки твердых растворов BIMEVOX, синтезированные через жидкие прекурсоры, имеют более узкое распределение по размерам и, как правило, меньший размер зерен. При прессовании брикетов в таких порошках имеется больше контактов между зернами, поэтому наблюдается лучшее прораствание зерен при отжиге. Керамика, полученная из таких порошков, по сравнению с порошками, синтезированными твердофазным методом, лучше спекается, образуя более крупные кристаллиты. В результате уменьшается протяженность границ зерен и соответственно, зернограничный вклад в импеданс материалов. Наблюдается сдвиг годографов в область высоких частот и уменьшение радиуса полукруга, отвечающего переносу по границам зерен. А поскольку электропроводность границ зерен в твердых растворах BIMEVOX ниже объемной, для образцов, синтезированных через жидкие прекурсоры, характерна и большая общая проводимость. Вклады различных составляющих в общее сопротивление BIMEVOX показаны на рис. 1.2.54 на примере образца, для которого в наиболее широком

температурном интервале удалось выделить вклады объемного и зернограничного сопротивления.

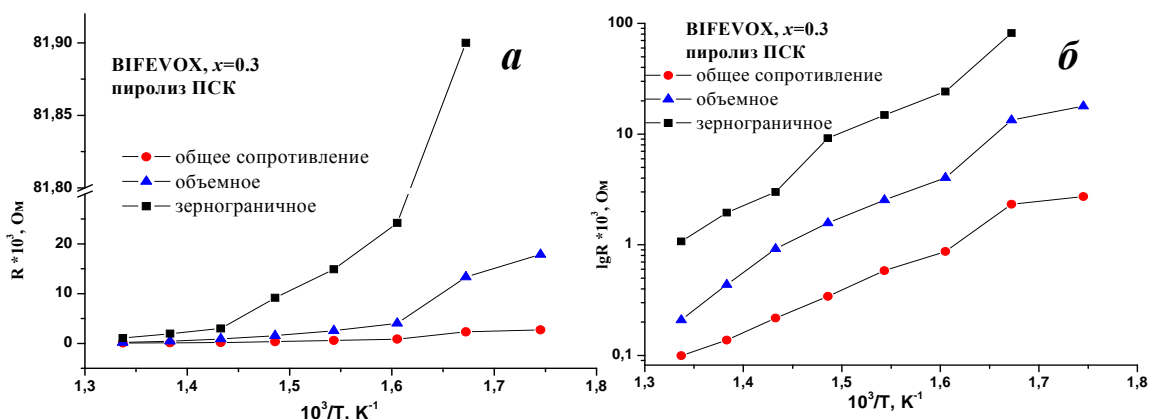
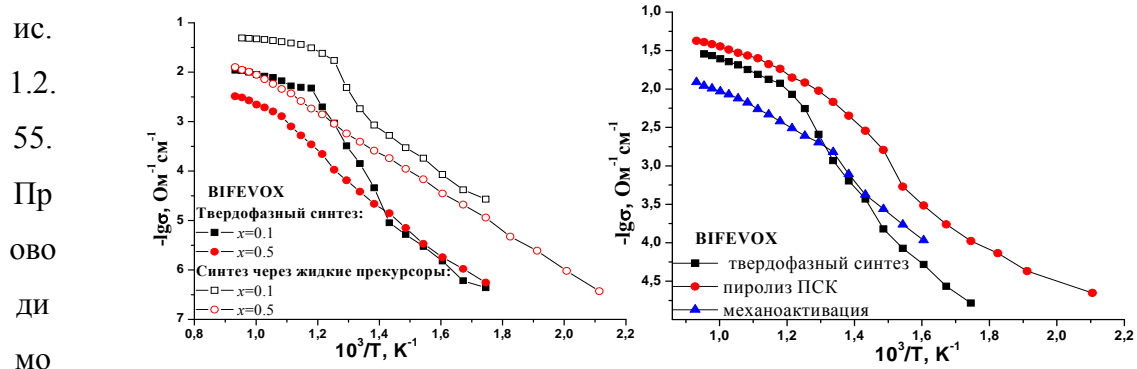


Рис. 1.2.54. Вклады в сопротивление для образцов  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$  в линейных (а) и логарифмических (б) координатах.

В целом, проводимость образцов BIMEVOX, полученных по растворным технологиям, в большинстве случаев выше, чем для образцов, полученных твердофазным способом. Разница составляет 0.5-1 порядок во всем исследованном температурном интервале (рис. 1.2.55). Однако ход температурных зависимостей проводимости не меняется при смене способа синтеза. Соответствующие той или иной структурной модификации энергии активации проводимости образцов, полученных разными способами, близки. Например, для состава BIFEVOX ( $x = 0.3$ ) на участке, отвечающем  $\gamma$ -модификации, энергия активации составляет 0.35 эВ для образцов, синтезированных по растворной и твердофазной технологиям. Для механоактивированного образца зависимость электропроводности от температуры имеет аналогичный вид, только переход  $\gamma \rightarrow \gamma'$  происходит при более низкой температуре 735 К.

Р



сть образцов BIFEVOX, синтезированных различными методами: а)  $x = 0.1$  и  $x = 0.5$ ; б)  $x = 0.3$ .

Для недопированного ванадата висмута обнаружено, что проводимость образца, полученного через жидкие прекурсоры, в отличие от исследованных твердых растворов на

его основе, ниже по сравнению с образцом, синтезированным по керамической технологии (рис. 1.2.56). По всей видимости, это связано с наличием большего количества примесей в случае синтеза через жидкие прекурсоры. Тем не менее, ход температурных зависимостей проводимости для  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  имеет типичный для данного семейства вид. На полученных зависимостях наблюдаются характерные переходы из  $\gamma$ -фазы в  $\beta$ -модификацию, и далее в  $\alpha$ -модификацию при охлаждении. Электрофизические характеристики  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  представлены в табл. 1.2.26.

Значения общей электропроводности твердых растворов BIMEVOX различного состава при температурах 673 К и 1023 К приведены в табл. 1.2.27.

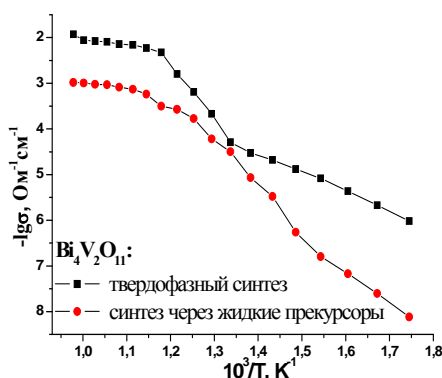


Рис. 1.2.56. Температурные зависимости проводимости  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , синтезированного различными методами.

Таблица 1.2.26. Электрофизические характеристики  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ .

Метод синтеза	Т, К	$E_{\text{акт.}}, \text{эВ}$	$-\lg\sigma, \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	
			Т=1023 К	Т=673 К
твердофазный	998-848	0.29	1.93	4.88
	848-748	2.44		
	748-523	0.83		
через жидкие прекурсоры	1023-873	0.29	2.98	6.26
	823-673	1.96		
	673-523	1.40		

Таблица 1.2.27. Электропроводность BIMEVOX.

Me	x	Модификация (Пр.гр.)	$\sigma, \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	
			1023 К	673 К
Fe	0.05	$\alpha$ (C2/m)	$3.31 \cdot 10^{-2}$	$2.51 \cdot 10^{-4}$
	0.3	$\gamma$ (I4/mmm)	$2.29 \cdot 10^{-2}$	$1.48 \cdot 10^{-4}$
	0.4		$8.71 \cdot 10^{-3}$	$6.76 \cdot 10^{-5}$
	0.6	$\alpha$ (Aba2)	$5.89 \cdot 10^{-4}$	$4.37 \cdot 10^{-7}$
Nb	0.1	$\alpha$ (C2/m)	$9.77 \cdot 10^{-2}$	$1.54 \cdot 10^{-4}$
	0.4	$\gamma$ (I4/mmm)	$1.26 \cdot 10^{-1}$	$1.18 \cdot 10^{-2}$
	0.6		$1.74 \cdot 10^{-2}$	$2.40 \cdot 10^{-4}$
Cr	0.1	$\beta$ (Amam)	$2.14 \cdot 10^{-2}$	$1.86 \cdot 10^{-6}$
	0.2		$1.29 \cdot 10^{-2}$	$5.75 \cdot 10^{-6}$

	0.3		$3.31 \cdot 10^{-2}$	$1.45 \cdot 10^{-6}$
	0.4	$\gamma (I4/mmm)$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	$1.82 \cdot 10^{-6}$
FeCr	0.1	$\beta (Amam)$	$4.57 \cdot 10^{-2}$	$5.89 \cdot 10^{-4}$
	0.3	$\gamma (I4/mmm)$	$9.77 \cdot 10^{-3}$	$8.13 \cdot 10^{-6}$
	0.5		$6.03 \cdot 10^{-2}$	$2.63 \cdot 10^{-4}$
FeNb	0.15	$\alpha (C2/m)$	$1.07 \cdot 10^{-2}$	$3.02 \cdot 10^{-5}$
	0.3	$\gamma (I4/mmm)$	$9.12 \cdot 10^{-3}$	$5.89 \cdot 10^{-5}$
	0.4		$2.51 \cdot 10^{-3}$	$2.51 \cdot 10^{-5}$
CuTi	0.05	$\alpha (C2/m)$	$7.24 \cdot 10^{-3}$	$1.29 \cdot 10^{-5}$
	0.1		$7.59 \cdot 10^{-3}$	$2.14 \cdot 10^{-4}$
	0.25	$\gamma (I4/mmm)$	$2.57 \cdot 10^{-2}$	$1.62 \cdot 10^{-3}$

Вкрапления примесной фазы (что выявлено для системы BICUTIVOX) отрицательно сказываются на механических свойствах образца (повышенная хрупкость) и проводимости в связи с уменьшением интегральной объемной проводимости BIMEVOX (рис. 1.2.57).

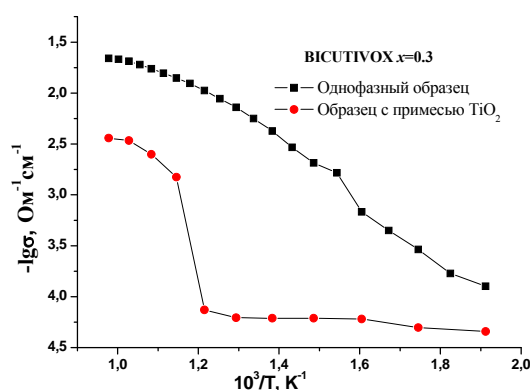
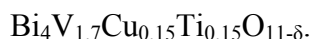


Рис. 1.2.57. Электропроводность однофазного и содержащего примеси образцов



Таким образом, электропроводность твердых растворов семейства BIMEVOX исследована методом спектроскопии электрохимического импеданса в широких концентрационных и температурных диапазонах. Годографы импеданса электрохимических ячеек BIMEVOX независимо от состава и метода синтеза имеют типичный для кислородно-ионных проводников вид. Вклад зернограничной составляющей общей проводимости удастся выделить лишь при температурах ниже 620-570 К. По результатам импедансной спектроскопии построены температурные зависимости общей проводимости, на которых имеются перегибы при температурах, соответствующих структурным фазовым переходам в твердых растворах. Показано, что электропроводность керамики, изготовленной из порошков, полученных методами синтеза через жидкие прекурсоры, в среднем на 0.5 порядка выше по сравнению с керамикой того же состава, полученной твердофазным методом. Наибольшие значения электропроводности из исследованных твердых растворов имеют составы BICRFEVOX, BIFEVOX.

## ГЛАВА 2. ОТЧЕТ ПО ОБОБЩЕНИЮ И ОЦЕНКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

1. Установлены характер и особенности процессов фазообразования при синтезе соединений семейства BIMEVOX с использованием методов получения через жидкие прекурсоры и механохимической активации. На этой основе сформулированы оптимальные условия получения материалов в соответствующей полиморфной модификации. Впервые синтезированы серии твердых растворов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{Me} = \text{Cr}$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{x/2}\text{M}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{MeM} = \text{FeCr}, \text{FeNb}$ .

2. Определены и уточнены области гомогенности  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{x/2}\text{M}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ , температурные и концентрационные области существования различных полиморфных модификаций, структурные параметры синтезированных фаз, рассчитаны координаты атомов, построены картины структур. Выявлены особенности полиморфизма в зависимости от состава и условий получения. Для BICUTIVOX при  $x \leq 0.1$ , в отличие от других серий, характерно понижение симметрии элементарной ячейки до триклинной (Пр.гр. *P-1*). Семейство BIFEVOX при  $x = 0.55-0.7$  может кристаллизоваться как в тетрагональной, так и в орторомбической (Пр.гр. *Aba2*) модификации, BINBVOX при  $x = 0.5-0.15$  при синтезе различными методами может иметь структуру либо моноклинной (Пр.гр. *C2/m*), либо орторомбической (Пр.гр. *Aba2*)  $\alpha$ -модификации.

3. Установлены размерные характеристики порошков BIMEVOX и их взаимосвязь с качеством полученной керамики. Размер зерен порошков, независимо от состава, находится в пределах 2-20 мкм, частицы порошков хорошо агломерируют между собой. Для образцов, синтезированных через жидкие прекурсоры, характерно более узкое распределение зерен по размеру, что приводит к образованию хорошо спеченной керамики с крупными кристаллитами и меньшей протяженностью границ зерен по сравнению с другими способами синтеза.

4. Высокотемпературным РФА в сочетании с дилатометрическими исследованиями установлены закономерности изменения структурных характеристик BIMEVOX при варьировании термодинамических параметров среды и условий получения. При увеличении содержания допанта расширяется температурная область существования тетрагональной  $\gamma$ -модификации BIMEVOX. Обнаружен эффект неравномерного изменения параметров при сохранении линейности изменения объема элементарной ячейки с температурой для серии BICRFEVOX, что объяснено изменениями в ванадатном слое структуры. Выявлены интервалы термической стабильности соединений BIMEVOX ( $\text{Me} = (\text{Fe}, \text{Cr}), (\text{Fe}, \text{Nb}), \text{Nb}, \text{Cr}, \text{Fe}$ ) в неизотермических условиях и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  ( $x = 0.05; 0.1; 0.3; 0.4; 0.6$ ),  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cu}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$  ( $x = 0.05; 0.3$ ) при длительных выдержках.

Наибольшей устойчивостью при термоциклировании обладают образцы состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  ( $x = 0.3; 0.4; 0.6$ ), что позволяет говорить о возможности использования их в реальных электрохимических устройствах.

5. На примере серий твердых растворов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Nb}$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{x/2}\text{M}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{MeM} = \text{FeCr}, \text{CuTi}$  показана необходимость не только фазового, но и элементного локального микроконтроля при формировании однозначно получаемых однофазных составов BIMEVOX, обладающих заданным комплексом электрофизических и термомеханических свойств.

6. Определены термомеханические характеристики керамических образцов BIMEVOX. Найдена взаимосвязь ЛКТР с составом материала. Наибольшее значение ЛКТР сопоставимо со значением для кобальтитов лантана-стронция (возможного материала электрода для электролитов BIMEVOX), равным  $\sim 20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и характерно для высокотемпературной  $\gamma$ -модификации BIMEVOX при низких концентрациях допанта.

7. Методом спектроскопии электрохимического импеданса выявлены характер и особенности импедансных спектров, температурных и концентрационных зависимостей электропроводности керамических материалов BIMEVOX, отвечающих общей формуле  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Nb}, \text{Cr}$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{x/2}\text{M}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{MeM} = \text{CuTi}, \text{FeCr}, \text{FeNb}$ . Годографы BIMEVOX имеют вид, типичный для поликристаллических ионных проводников и состоят, в основном, из двух или более сочетающихся полуокружностей, отвечающих переносу внутри зерна, по межзеренным границам, электродным процессам. Соответствующие эквивалентные схемы основаны на блочно-слоистой модели, включающей как обязательные элементы сопротивление и частотно-зависимую компоненту. Наибольшие значения электропроводности из исследованных твердых растворов имеют составы BICRFEVOX, BIFEVOX при средних значениях концентрации допанта. Наименьшая энергия активации проводимости характерна для твердых растворов, аттестованных как  $\gamma$ -модификация, при температурах выше 800 К, когда они существуют в виде разупорядоченной  $\gamma'$ -фазы. Электропроводность керамики, изготовленной из порошков, полученных методами синтеза через жидкие прекурсоры, в среднем на 0.5 порядка выше по сравнению с керамикой того же состава, полученной твердофазным методом.

По совокупности полученных экспериментальных данных наиболее перспективными для использования в электрохимических устройствах можно признать керамические материалы, полученные из твердых растворов состава BIFEVOX и BINBVOX, синтезированных через жидкие прекурсоры, благодаря оптимальному сочетанию электрофизических характеристик, термической и структурной устойчивости.

### **ГЛАВА 3. МОДЕЛИ, МЕТОДЫ, ПРОГРАММЫ И АЛГОРИТМЫ, ПОЗВОЛЯЮЩИЕ УВЕЛИЧИТЬ ОБЪЕМ ЗНАНИЙ ДЛЯ БОЛЕЕ ГЛУБОКОГО ПОНИМАНИЯ ИЗУЧАЕМОГО ПРЕДМЕТА ИССЛЕДОВАНИЯ И ПУТИ ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ ЯВЛЕНИЙ, МЕХАНИЗМОВ ИЛИ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ**

В работе использован следующий алгоритм исследования функциональных характеристик композиционных керамических материалов на основе слоистых перовскитов для электрохимических устройств:

1) Обзор имеющихся в литературе данных по материалам, используемым для электрохимических устройств и требованиям, предъявляемым к ним, методам получения и исследования физико-химических свойств.

2) Синтез оксидных порошков на основе слоистых перовскитов с использованием различных методик, позволяющих получать материалы одного состава с различными свойствами.

3) Исследование областей гомогенности твердых растворов, концентрационных диапазонов устойчивого существования различных структурных модификаций.

4) Определение и выявление соответствия фазового и элементного состава твердых растворов «идеальному» формульному соотношению.

5) Структурная аттестация оксидных порошков на основе слоистых перовскитов, включая уточнение структуры по методу Ритвелда, расчет координат атомов, заселенностей, расстояний металл-кислород.

6) Исследование структуры материалов при изменяющихся термодинамических условиях среды (температура, парциальное давление кислорода).

7) Исследование термической стабильности материалов, предназначенных для использования в качестве компонентов электрохимических устройств, в условиях их работы (температур, окислительно-восстановительных условий, длительности температурного воздействия).

8) Изучение условий неизотермического спекания, определение термомеханических характеристик образцов, установление взаимосвязи значений коэффициентов термического расширения с составом материала и использованным методом синтеза.

9) Исследование электротранспортных свойств керамических материалов на основе слоистых перовскитов в широких температурных и концентрационных интервалах.

Данный алгоритм исследования материалов, перспективных для использования на практике в качестве компонент электрохимических устройств, с применением разнообразных методик позволяет проследить всю логику от синтеза порошков к свойствам керамики и получать материалы с заданными свойствами путем



целенаправленного варьирования состава, методов получения. Подход такого рода позволяет также подбирать материалы конкретного состава для определенных электрохимических устройств, таких как кислородные сенсоры, кислородные насосы, твердые электролиты топливных элементов, активные материалы каталитических устройств и систем и другие.

В работе также показана необходимость и значимость применения комплексного подхода к исследованию физико-химических свойств оксидных порошков на основе слоистых перовскитов и керамических композиционных материалов на их основе. Результатом такого подхода является выбор круга объектов, перспективных для практического использования и дальнейшего внедрения в технику и технологию.

## ГЛАВА 4. РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ПРОВЕДЕННЫХ НИР В РЕАЛЬНОМ СЕКТОРЕ ЭКОНОМИКИ

Твердые электролиты обладают уникальными физико-химическими свойствами и вследствие этого широко исследуются в мире и имеют перспективы широкого применения в различных электрохимических устройствах. К числу перспективных электролитов принадлежат материалы на основе ванадата висмута состава  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , в котором ванадий частично замещен на другие 2-5 зарядные металлы (обозначаемого в мировой научной литературе аббревиатурой BIMEVOX). Интерес обусловлен, в первую очередь, высокой проводимостью этих материалов при умеренных температурах (проводимость при 773 К порядка  $10^{-3}$  См/см), а также практически полным отсутствием электронной и доминированием кислородно-ионной составляющей проводимости. Данная работа сосредоточена на комплексном изучении процессов получения и областей устойчивого существования соединений семейства BIMEVOX, установления и уточнения их структуры, аттестации соединений и исследовании электротранспортных характеристик материалов на основе BIMEVOX в зависимости от состава и температуры с использованием комплекса современных физико-химических методов. Поэтому избранная тема и проведенные исследования, безусловно, являются актуальными.

Среди основных результатов, составляющих научную новизну работы, и необходимых для разработки электрохимических устройств, можно выделить следующее:

- Впервые систематически исследованы процессы фазообразования при синтезе  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  и твердых растворов состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Nb}, \text{Cr}$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{x/2}\text{M}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{MeM} = \text{CuTi}, \text{FeCr}, \text{FeNb}$  с использованием методов через жидкие прекурсоры, механохимической активации. Для каждой системы найдены оптимальные условия получения соответствующих полиморфных модификаций.

- Впервые синтезированы твердые растворы составов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{Me} = \text{Cr}$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{x/2}\text{M}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{MeM} = \text{FeCr}, \text{FeNb}$ , определены границы областей гомогенности, структурные параметры и концентрационные интервалы существования модификаций.

- Уточнена кристаллическая структура  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  и твердых растворов  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.9}\text{Cu}_{0.05}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_{11-\delta}$ ;  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Cu}_{0.15}\text{Ti}_{0.15}\text{O}_{11-\delta}$ ;  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{11-\delta}$ ;  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{11-\delta}$ , синтезированных различными методами.

- Впервые выполнены подробные исследования структуры твердых растворов  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cr}_{x/2}\text{Fe}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$  ( $x = 0.3; 0.6$ ),  $\text{Bi}_4\text{V}_{1.7}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_{11-\delta}$ ,  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-\delta}$  ( $x = 0.3; 0.6$ ),  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Nb}_x\text{O}_{11-\delta}$  ( $x = 0.6; 0.9$ ) в широком температурном интервале, выявлены закономерности изменения параметров и объема элементарной ячейки в зависимости от

термодинамических параметров среды, установлены интервалы термической стабильности.

- Впервые комплексом аналитических методов проведено определение и выявлено соответствие фазового и элементного состава твердых растворов серии  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Nb}$  «идеальному» формульному соотношению. Показано, что в системах, где  $\text{Me} = \text{Cr}$ ,  $\text{MeM} = \text{CuTi}$  происходит образование неконтролируемых микропримесей, определяемых только локальным микроанализом.

- Изучены условия неизотермического спекания, определены термомеханические характеристики образцов, найдена взаимосвязь значений коэффициента термического расширения с составом материала.

- Впервые исследованы электротранспортные свойства новых керамических материалов на основе твердых растворов серии  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$  где  $\text{Me} = \text{Cr}$  и  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_{x/2}\text{M}_{x/2}\text{O}_{11-\delta}$ , где  $\text{MeM} = \text{FeCr}, \text{FeNb}$  в широких температурных и концентрационных интервалах.

Данная работа посвящена важному направлению физической химии – поиску и изучению высокопроводящих твердых электролитов для работы при пониженных температурах. В работе дано убедительное обоснование выбора и актуальности темы, четко определены направления, объекты и цели исследования. Комплексом современных физико-химических методов выполнены разносторонние исследования функциональных характеристик композиционных керамических материалов на основе слоистых перовскитов, которые предполагается использовать в качестве компонентов электрохимических устройств.

Практическая ценность работы. По результатам выполненных комплексных исследований выявлены наиболее перспективные составы с точки зрения электропроводящих свойств и устойчивости в условиях работы при повышенных температурах и варьировании термодинамических параметров. Полученные в диссертации данные об особенностях процессов фазообразования  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ , кристаллической структуре полиморфных модификаций  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , размерных характеристиках, структурной устойчивости, характере электропереноса BIMEVOX носят справочный характер и могут быть использованы в статьях и обзорах по данной тематике, а также при создании материалов для электрохимических устройств на их основе. Кроме того, результаты исследований могут войти в состав демонстрационного материала для курсов лекций и практических занятий по различным разделам физической химии, химии твердого тела, кристаллохимии. Полученные результаты могут быть использованы для создания различных электрохимических устройств.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных экспериментальных и теоретических исследований по разработке наиболее оптимальных способов получения однокомпонентных и композиционных керамических материалов на основе оксидных порошков, исследований процессов фазообразования, их особенностей при использовании различных методов синтеза, структурной аттестации, определении гранулометрического состава, площади поверхности, процессов спекания оксидных порошков, электрофизических характеристик сложных оксидов для материалов электрохимических устройств, получена и аттестована керамика с соответствующими функциональными характеристиками на основе многокомпонентных оксидных порошков.

На основе выполненных исследований по устойчивости материалов при термическом воздействии можно сделать вывод, что в ряду исследуемых материалов находятся соединения, которые являются стабильными, не разлагаются и не претерпевают фазовых переходов. По совокупности полученных экспериментальных данных наиболее перспективными для использования в электрохимических устройствах можно признать керамические материалы, полученные из твердых растворов состава BIFEVOX и BINBVOX, синтезированных через жидкие прекурсоры, благодаря оптимальному сочетанию электрофизических характеристик, термической и структурной устойчивости.

В ходе выполнения 2 этапа НИР в соответствии с разработанным планом проведения исследований исследованы функциональные характеристики композиционных керамических материалов на основе оксидных соединений BIMEVOX общего состава  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-d}$  ( $\text{Me} = 3\text{-}5$  –зарядные металлы) и других слоистых перовскитов в качестве компонент электрохимических устройств. Проведены обобщение и оценка результатов исследований. Выделены модели, методы, программы и алгоритмы, позволяющие увеличить объем знаний для более глубокого понимания изучаемого предмета исследования и пути применения новых явлений, механизмов или закономерностей. Выработаны рекомендации по возможности использования результатов НИР в реальном секторе экономики. Основные результаты опубликованы в статьях в зарубежном журнале и в журнале ВАК, со ссылкой на проведение НИР в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы (2 публикации). Представлен научно-технический отчет по второму этапу исследований.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Остроушко А.А. Полимерно-солевые композиции на основе неионогенных водорастворимых полимеров и получение из них оксидных материалов // Российский химический журнал. 1998. Т. XLII. С. 123-133.
2. Landshoot N., Kelder E.M, Schoonman J. Synthesis and characterization of  $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{VO}_4$  prepared by a citric acid complex method // J. Solid State Electrochemistry. 2003. V. 8. P. 28-33.
3. JCPDS - Internation Centre for Diffraction Data. 2000. PCPDFWiN v. 2.1.
4. Удилов А.Е. Автоматический микропроцессорный регулятор парциального давления кислорода Zirconia-318. Руководство по эксплуатации // Электронный ресурс: [http://geg.chem.usu.ru/win/phi\\_chem/manual.doc](http://geg.chem.usu.ru/win/phi_chem/manual.doc).
5. Young R.A. The Rietveld Method // Ed. Oxford University Press. 1993. bibitem H85.
6. Wiles D.B., Young R.A. A New Computer Program for Rietveld Analysis of X-ray Powder Diffraction Patterns // J. Applied Crystallography. 1981. V. 14. P. 149-151.
7. Rietveld H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures // J. Applied Crystallography. 1969. V. 2. P. 65-71.
8. Hewat A. High-resolution Neutron and Synchrotron Powder Diffraction // Chemica Scripta. 1985. V. 26A. P. 119-130.
9. Malmros G., Thomas J.O. Least-squares Structure Refinement Based on Profile Analysis of Powder Film Intensity Data on an Automatic Microdensitometer // J. Applied Crystallography. 1977. V. 10. P. 7-10.
10. Werner P.-E., Salome S., Malmros G., Thomas J.O. Quantitative Analysis of Multicomponent Powder by Full-profile Refinement of Guinier-Hägg X-ray Film Data // J. Applied Crystallography. 1979. V. 12. № 1. P. 107-109.
11. Larson A.C., Von Dreele R.B. Generalized Structure Analysis System (GSAS) LAUR 86-748 // Los Alamos National laboratory. Los Alamos. 1988. NM. 150 p.
12. Young R.A., Sakthivel A., Moss T.S., Paiva-Santos C.O. DBWS-9411, an Upgrade of the DBWS. Programs for Rietveld Refinement with PC and mainframe computers // J. Applied Crystallography. 1995. V. 28. P. 366-367.
13. Hill R.J., Howard C.J. A Computer Programm for Rietveld Analysis of Fixed Wavelength X-ray and Neutron Powder Diffraction Patterns // Australian Atomic Energy Commision (ANSTO) report No.M112. Lucas Heights Research Laboratories. 1997. P. 25.

- 
14. Laugier J., Bochu B. LMGP-Suite Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments ENSP // Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique. Saint Martin d'Hères. BP 46. 38042. Grenoble. France. 2003.
15. Hunter B. "Rietica – A visual Rietveld program" // International Union of Crystallography, Commission on Powder Diffraction. 1998. Newsletter. N.20.
16. SEM control program. Version 8.29. JEOL Engineering Co. Ltd., 2008.
17. Analysis Station JED series. Version 3.7 (standard software, digital mapping software). JEOL Engineering Co. Ltd, 2007.
18. Буянова Е.С. Синтез и физико-химические исследования двойных вольфраматов состава  $\text{NaR}(\text{WO}_4)_2$ . Дисс... канд. хим. наук / УрГУ. Свердловск, 1986. С. 28-29.
- 19 Kurek P., Fafilek G. Comparative two- and four-probe impedance measurements on BICUVOX.10 // Solid State Ionics. 1999. V. 119. P. 151-158.
20. Lasure S., Vernochet C., Vannier R.N., Nowogrocki G., Mairesse G. Composition dependence of oxide anion conduction in BIMEVOX family // Solid State Ionics. 1996. V. 90. P. 117-123.
21. Осипян В.Г., Савченко Л.М., Элбакян В.Л. Висмут-ванадатные сегнетоэлектрики со слоистой структурой // Журнал неорганической химии. 1987. Т. 23. № 3. С. 523-529.
22. Буянова Е.С., Жуковский В.М., Лопатина Е.С., Ивановская В.В., Райтенко Е.А. Синтез и свойства твердых растворов на основе ванадата висмута // Неорганические материалы. 2002. Т. 38. № 3. С. 256-261.
23. Емельянова Ю.В. Формирование высокопроводящих структур в соединениях семейства BIMEVOX. Дисс... канд. хим. наук / УрГУ. Екатеринбург. 2006. 142 с.
24. Paydar M.H., Hadian A.M., Fafilek G. Ionic conductivity and crystal structure relationships in Ti/Cu substituted  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  // J. Materials Science. 2004. V. 39. P. 1357-1361.
25. Vernochet C., Vannier R.-N., Pirovano C., Nowogrocki G. Chemical, structural and electrical characterization in the BIZNVOX family // J. Materials Chemistry. 2000. № 10. P. 2811-2817.
26. Аввакумов Е.Г., Осипян В.Г., Рыков А.И., Таранцова М.И., Савченко Л.М., Сысоев В.Ф. Механически активированное твердофазное взаимодействие в системе  $\text{Bi}_2\text{WO}_6 - \text{Bi}_2\text{VO}_{5.5}$  // Неорганические материалы. 1990. Т. 26. №. 8. С. 1748-1751.
27. Аввакумов Е.Г., Рыков А.И., Савченко Л.М., Осипян В.Г. Механическая активация реакций синтеза слоистых соединений в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5$  // Изв. Сибирского отделения Академии наук СССР. Сер. химических наук. 1989. № 1. С. 28-32.

- 
28. Зырянов В.В. Особенности структуры фаз Ауривилиллиуса BIMEVOX (ME = V, Zn, Sc, Sb, In, Pb), полученных механохимическим синтезом // Журнал структурной химии. 2004. Т. 45. С. 135-143.
29. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 305 с.
30. Avvakumov E., Senna M., Rosova N. Soft mechanochemical synthesis: a basis for new chemical technologies. Boston/Dordrecht/London: Kluwer Academic Publishers, 2007 p.
31. Осипян В.Г., Савченко Л.М., Аввакумов Е.Г., Уваров Н.Ф. Кристаллохимия, синтез и свойства простейших и смешанно-слоистых соединений висмута // Механохимический синтез в неорганической химии. Сб. науч. тр. Новосибирск: «Наука», Сибирское отделение. 1991. С. 83-101.
32. Емельянова Ю.В., Цыганкова Е.Н., Петрова С.А., Буянова Е.С., Жуковский В.М. Синтез, структура и проводимость семейства твердых растворов BIMEVOX (ME = Cu, Ti) // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 4. С. 1-5.
33. Abrahams I., Krok F. Defect chemistry of the BIMEVOXes // J. Materials Chemistry. 2002. V. 12. P. 3351-3362.
34. Lee C.K., Sinclair D.C., West A.R. Stoichiometry and stability of bismuth vanadate,  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , solid solution // Solid State Ionics. 1993. V. 62. P. 193-198.
35. Joubert O., Jouanneaux A., Ganne M. Crystal structure of low – temperature form of bismuth vanadium oxide determined by Rietveld refinement of X – ray and neutron diffraction data ( $\alpha - \text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ) // Material Research Bulletin. 1994. V. 29. № 2. P. 175-184.
36. Зырянов В.В., Лапина О.Б. Механохимический синтез и структура новых фаз в системе Pb-V-O // Неорганические материалы. 2001. Т. 37. № 3. С. 331-337.
37. Castro A., Millan P., Ricote J., Pardo L. Room temperature stabilisation of  $\gamma\text{-Bi}_2\text{VO}_{5.5}$  and synthesis of the new fluorite phase f- $\text{Bi}_2\text{VO}_5$  by a mechanochemical activation method // J. Materials Chemistry. 2000. V. 10. P. 767-771.
38. Abrahams I., Krok F., Nelstrop I.A.G. Defect structure of quenched  $\gamma$  – BICOVOX by combined X – ray and neutron powder diffraction // Solid State Ionics. 1996. V. 90. P. 57-65.
39. Abrahams I., Krok F., Nelstrop I.A.G. Defect structure of quenched  $\gamma$  – BINIVOX // Solid State Ionics. 1998. V. 110. P. 95-101.
40. Lasure S., Vernochet C., Vannier R.N., Nowogrocki G., Mairesse G. Composition dependence of oxide anion conduction in BIMEVOX family // Solid State Ionics. 1996. V. 90. P. 117-123.

- 
41. Sammes N.M., Tompsett G.A., Näfe H., Aldinger F. Bismuth Based Oxide Electrolytes-Structure and Ionic Conductivity // J. European Ceramic Society. 1999. V. 19. № 10. P. 1801-1826.
42. Krok F., Abrahams I., Malys M., Bush A.S. Electrical conductivity and structure correlation in BIZNVOX // Solid State Ionics. 1999. V. 119. P. 139-144.
43. Joubert O., Ganne M., Vannier R.N., Mairesse G. Solid phase synthesis and characterization of new BIMEVOX series:  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{11-x}$  (M= Cr, Fe) // Solid State Ionics. 1996. V. 83. № 3-4. P. 199-207.
44. Malys M., Abrahams I., Krok F., Wrobel W., Dygas J.R. The appearance of an orthorhombic BIMEVOX phase in the system  $\text{Bi}_2\text{Mg}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{5.5-3x/2-\delta}$  at high values of  $x$  // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 82-87.
45. Lee C.K., Ong C.S. Synthesis and characterization of rare earth substituted bismuth vanadate solid electrolytes // Solid State Ionics. 1999. V. 117. № 3-4. P. 301-310.
46. Емельянова Ю.В., Шафигина Р.Р., Буянова Е.С., Жуковский В.М., Зайнуллина В.М. Петрова С.А. Кислородпроводящие ионики семейства BIMEVOX: синтез, структура, химическая связь и проводимость // Журнал физической химии. 2006. Т.80. №11. С. 1943-1948
47. Емельянова Ю.В., Буянова Е.С., Жуковский В.М. Электротранспортные свойства керамики на основе ванадата висмута  $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$  // Электрохимия. 2005. Т. 41. № 5. С. 607-609.
48. Paydar M.H., Hadian A.M., Faflek G. Studies on preparation, characterization and ion conductivity of Ti – Cu double substituted  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  // J. European Ceramic Society. 2001. V. 21. P. 1921-1824.
49. Paydar M.H., Hadian A.M., Shiamnoe K., Yamazoe N. The effects of zirconia addition on sintering behavior, mechanical properties and ion conductivity of BICUVOX.1 material // J. European Ceramic Society. 2001. V. 21. P. 1825-1829.
50. Mairesse G., Roussel P., Vannier R.N., Anne M., Pirovano C., Nowogrocki G. Crystal structure determination of  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  –  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  polymorphs. Part I:  $\gamma$  and  $\beta$  –  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  // Solid State Sciences. 2003. V. 5. P. 851-859.
51. Abrahams I., Krok F. A model for the mechanism of low temperature ionic conduction in divalent-substituted  $\gamma$ -BIMEVOXes // Solid State Ionics. 2003. V. 157. P. 139-145.
52. Pawley G.S. Unit-cell refinement from powder diffraction scans // J. Applied Crystallography. 1981. V. 14. P. 357-361.



- 
53. Shannon R.D., Prewitt C.T. Effective ionic radii in oxides and fluorides // *Acta Crystallographica*. 1969. V. 25. P. 925-946.
54. Jarvinen M. Application of symmetrized harmonics expansion to correction of the preferred orientation effect // *J. Applied Crystallography*. 1993. V. 26. P. 525-531.
55. Thompson P., Cox D.E., Hastings J.B. Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from  $\text{Al}_2\text{O}_3$  // *J. Applied Crystallography*. 1987. V. 20. P. 79-83.
56. Kurek P., Pongratz P., Breiter M.W. Investigation of order-disorder transition in BICUVOX single crystals // *Solid State Ionics*. 1998. V. 113-115. P. 615-621.
57. Nimat R.K., Betty C.A., Pawar S.H. Spray pyrolytic deposition of solid electrolyte  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$  films // *Applied Surface Science*. 2006. V. 253. P. 2702-2707.
58. Tikhonovich V.N., Naumovich E.N., Kharton V.V., Yaremchenko A.A., Kovalevsky A.V., Vecher A.A. Oxygen nonstoichiometry of  $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.5-\delta}$  solid electrolyte by coulometric titration technique // *Electrochimica Acta*. 2002. V. 47. P. 3957-3964.
59. Galembeck A., Alves O.L. Bismut vanadate synthesis by metallo-organic decomposition: thermal decomposition study and particle size control // *J. Materials Science*. 2002. V. 37. P. 1923-1927.
60. Nguyen Hanh, Phan Quoc Pho, Dao Viet Linh, Huynh Dang Chinh. Synthesis of  $\text{Bi}_2\text{Me}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_{5.5-1.5x}$  (Me = Co, Cu) // *Solid State Ionics*. 2005. V. 91. P. 243-248
61. Godinho M.J., Bueno P.R., Orlandi M.O., Leite E.R., Longo E. Ionic conductivity of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{1.8}\text{O}_{10.7}$  polycrystalline ceramics obtained by the polymeric precursor route // *Materials Letters*. 2003. V. 57. P. 2540-2544.
62. Hervoches C.H., Steil M.C., Muccillo R. Synthesis by the polymeric precursor technique of  $\text{Bi}_2\text{Co}_{0.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_{5.35}$  and electrical properties dependence on the crystallite size // *Solid State Sciences*. 2004. V. 6. P. 173-177.
63. Остроушко А.А., Шуберт Э., Миняев В.И., Удилов А.Е., Мокина Ю.В. Новые научные и практические аспекты разработки катализаторов для защиты атмосферы от выбросов токсичных веществ // *Материалы Всеросс. конференции “Экологические проблемы промышленных регионов”*. 2004. Екатеринбург. С. 240-242.
64. Zhou W., Shao Z., Jin W. Synthesis of nanocrystalline conducting composite oxides based on a non-ion selective combined complexing process for functional applications // *J. Alloys and Compounds*. 2006. V. 426. P. 368-374.
65. Wang J., Ji B., Zhu X., Cong Y., Yang W. Effects of synthesis methods of BICOVOX.10 membranes on oxygen permeation at moderate temperatures // *Chinese J. Catalysis*. 2009. V. 30. № 9. P. 926-932.

- 
66. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. М.: Наука, 1993. 197 с.
67. Pirovano C., Steil M.C., Capoen E., Nowogrocki G., Vannier R.N. Impedance study of the microstructure dependence of the electrical properties of BIMEVOXes // *Solid State Ionics*. 2005. V. 176. P. 2079-2083.
68. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991. 335 с.
69. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела: в 2 т. Т. 1. СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского университета, 2000. 616 с.
70. Guillodo M., Fouletier J., Dassemond L., Del Gallo P. Electrical properties of dense Me-doped bismuth vanadate (Me=Cu, Co) pO<sub>2</sub>-dependent conductivity determined by impedance spectroscopy // *J. European Ceramic Society*. 2001. V. 21. P. 2331-2344.
71. Irvine J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy // *Advance Materials*. 1990. V. 2. № 3. P. 132-138.
72. Lai W., Haile S.M. Impedance spectroscopy as a tool for chemical and electrochemical analysis of mixed conductors: a case study of ceria // *J. American Ceramic Society*. 2005. V. 88. № 11. P. 2979-2997.
73. Inoue T., Seki N., Eguchi K., Arai H. Low-temperature operation of solid electrolyte oxygen sensors using perovskite-type oxide electrodes and cathodic reaction kinetics // *J. Electrochemical Society*. 1990. V. 137. № 8. P. 2523-2527.
74. Буянова Е.С., Петрова С.А., Емельянова Ю.В., Бородина Н.А., Захаров Р.Г., Жуковский В.М. Кристаллическая структура и проводимость BICUTIVOX // *Журнал неорганической химии*. 2009. Т. 54. № 6. С. 1-9.
75. Жуковский В.М., Емельянова Ю.В., Шафигина Р.Р., Петрова С.А., Зайнуллина В.М., Буянова Е.С. Оксидная керамика BIMEVOX: проводимость, структура, химическая связь // *Электрохимия*. 2007. Т. 43. № 4. С. 1-6.
76. Kant R., Singh K., Pandey O.P. Ionic conductivity and structural properties of MnO-doped Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> system // *Ionics*. 2009. V. 15. P. 567-570.
77. Dygas L.R., Pietruczuk K., Bogusz W., Krok F. Joint least-square analysis of a set of impedance spectra // *Electrochimica Acta*. 2002. V. 47. P. 2303-2310.
78. Spinolo G., Chiodelli G., Magistris A., Tamburini U.A. Data processing for electrochemical measurements with frequency response analyzers // *J. Electrochemical Society*. 1988. V. 135. P. 1419-1424.
79. Укше Е.А. Синтез электрохимических цепей переменного тока. М.: Производственно-издательский комбинат ВИНТИ, 1969. 80 с.

- 
80. Жуковский В.М., Бушкова О.В. Импедансная спектроскопия твердых электролитических материалов. Екатеринбург: УрГУ, 2000. 34 с.
81. Paulin F.P.I., Morelli M.R., Maestrelli S.C. BIMEVOX type ionic conductors produced by melting process // Materials Research Innovations. 2000. V. 3. P. 292-296.
82. Емельянова Ю.В., Морозова М.В., Михайловская З.А., Величко Е.В., Буянова Е.С., Жуковский В.М. Процессы Синтеза и транспортные свойства твердых растворов в системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$  // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 4. С. 407-412.
83. Зайнуллина В.М., Жуковский В.М., Буянова Е.С., Емельянова Ю.В. Электронная структура и химическая связь кислородных проводников  $\beta\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  и  $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  // Журнал неорганической химии. 2007. Т. 52. С. 265-272.